



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

**М. О. МАЗУРИН
Л. Я. ГАВРИЛОВА
Н. Е. ВОЛКОВА**

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

М. О. Мазурин, Л. Я. Гаврилова, Н. Е. Волкова

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01, 04.04.01 «Химия»,
04.03.02, 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2025

УДК 544.3(075.8)
ББК 24.531я73
М12

Под общей редакцией *М. О. Мазурина*

Р е ц е н з е н т ы:

лаборатория оксидных систем
Института химии твердого тела УрО РАН
(заведующий лабораторией академик РАН,
профессор В. Л. Кожевников);

Л. Г. Протасова, доктор технических наук, профессор
(Уральский государственный экономический университет)

Мазурин, М. О.

М12 Основы химической термодинамики : учеб. пособие / М. О. Мазурин, Л. Я. Гаврилова, Н. Е. Волкова ; под общ. ред. М. О. Мазурина ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2025. — 192 с. : ил. — Библиогр.: с. 191. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3961-7. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3961-7

В учебном пособии подробно и последовательно излагаются основы термодинамики (понятия, определения и закономерности), показаны подходы к ее применению в решении задач химической направленности.

Учебное пособие предназначено для студентов УрФУ, изучающих курс «Основы химической термодинамики», будет полезно студентам старших курсов нехимических специальностей для самостоятельного освоения химической термодинамики на базовом уровне.

УДК 544.3(075.8)
ББК 24.531я73

ISBN 978-5-7996-3961-7

© Уральский федеральный университет, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Первое начало термодинамики	8
1.1. Основные понятия и определения	8
1.2. Энергия, работа и теплота	16
1.3. Теплоемкость	21
1.4. Первое начало термодинамики	22
1.5. Приложение первого начала термодинамики к простейшим системам	24
Контрольные вопросы и задания	36
Задачи	37
Глава 2. Термохимия	41
2.1. Основные понятия и определения	41
2.2. Закон Гесса	43
2.3. Расчет тепловых эффектов реакции по теплотам образования участников реакции	48
2.4. Расчет тепловых эффектов химических реакций путем комбинирования химических уравнений	52
2.5. Расчет тепловых эффектов химических реакций по теплотам сгорания участников реакции	54
2.6. Оценка энергии химической связи	55
2.7. Реакции в растворах	57
Контрольные вопросы и задания	59
Задачи	60
Глава 3. Второе начало термодинамики	65
3.1. Основные понятия и определения	65
3.2. Формулировки второго начала термодинамики	70
3.3. Физический смысл энтропии	79
3.4. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики	85
3.5. Расчет изменения энтропии в простейших системах	85
3.6. Постулат Планка	93

Контрольные вопросы и задания	95
Задачи	95
Глава 4. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах	99
4.1. Функция Гиббса и функция Гельмгольца как критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах.....	99
4.2. Физический смысл функций Гиббса и Гельмгольца	104
4.3. Зависимость функции Гиббса от температуры и давления и функции Гельмгольца от температуры и объема.....	106
4.4. Открытые системы, в которых осуществляются химические превращения	111
Контрольные вопросы и задания	113
Задачи	114
Глава 5. Химическое равновесие	116
5.1. Условие химического равновесия для открытых систем, в которых протекают химические реакции.....	116
5.2. Термодинамический вывод закона действующих масс	119
5.3. Использование стандартных термодинамических величин для оценки константы равновесия	126
5.4. Расчет константы равновесия и выхода продуктов реакции	128
5.5. Зависимость константы равновесия от температуры	131
5.6. Влияние давления на химическое равновесие.....	132
5.7. Химическое равновесие с участием конденсированных фаз	135
5.8. Метод комбинирования равновесий	137
Контрольные вопросы и задания	139
Задачи	139
Глава 6. Термодинамика электрохимических процессов	146
6.1. Окислительно-восстановительные реакции	146
6.2. Гальванические элементы	149
6.3. Электродные потенциалы	156
6.4. Типы электродов.....	164
Контрольные вопросы и задания	167
Задачи	168
Глава 7. Химическая кинетика.....	171
7.1. Основные понятия и определения химической кинетики.....	171

7.2. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ	173
7.3. Кинетические уравнения простых реакций.....	175
7.4. Зависимость константы скорости от температуры	183
Контрольные вопросы и задания	186
Задачи	187
Ответы к задачам.....	189
Информационные ресурсы, рекомендуемые к изучению	191

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамика, будучи одним из важнейших фундаментальных подразделов физики, занимает особое место во всей системе химических наук. Она рассматривает окружающий мир и процессы, в нем происходящие, учитывая наиболее общие закономерности, непоколебимые и неопровержимые законы природы, а также с точки зрения наиболее простых (и в то же время наиболее сложных и фундаментальных) физических понятий. Что представляет собой движение и каким оно бывает? Как физические тела обмениваются энергией? Что такое энергия и как это понятие связано с движением макроскопических тел или отдельных частиц вещества? Какие закономерности обмена энергией существуют в природе и как это выразить формально?

Можно подумать, что подобные вопросы только подчеркивают чрезмерную общность термодинамических понятий, определений и подходов и их отстраненность от химии (как науки о веществах и их превращениях) в целом, однако это впечатление обманчиво. Напротив, от достаточно простых представлений о том, что материя находится в постоянном движении и способна это движение передавать и «накапливать», путем последовательного рассуждения, с математической формализацией каждой его стадии, можно прийти к ответам на насущные химические вопросы. Возможно ли протекание химической реакции в данных условиях? Насколько полным будет ее протекание? Как исходный состав химической системы повлияет на количество образующихся продуктов? Умение находить ответы на эти и другие подобные вопросы (и качественного, и количественного характера) крайне необходимо любому профессиональному химику, безотносительно к его конкретной специализации.

Развитие этого умения требует, в свою очередь, вдумчивого, последовательного погружения в область термодинамики: сначала

следует освоить базовые физические понятия, определения и подходы, а затем — их конкретное приложение в химии. Коллектив авторов данного учебного пособия надеется, что оно станет хорошим и надежным подспорьем для студентов на этом нелегком пути.

Учебное пособие подготовлено на основе материалов лекций «Основы химической термодинамики», читаемых на протяжении многих лет одним из авторов — кандидатом химических наук, доцентом Л. Я. Гавриловой. Первые пять глав посвящены основным понятиям, закономерностям и подходам к термодинамическому описанию физико-химических систем, из которых наиболее значимым (и в некотором смысле центральным) является, пожалуй, понятие химического равновесия. В главе 6 рассмотрено приложение термодинамического подхода к описанию электрохимических систем, имеющих огромное практическое значение. В последней главе приведены некоторые общие сведения из другой, не менее важной и с фундаментальной, и с прикладной точки зрения области физической химии — химической кинетики.

Глава 1

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные понятия и определения

Невозможно приступить к описанию основных законов термодинамики, не обозначив, что же данный предмет рассматривает в целом. Необходимо прежде всего сформулировать, что является объектами изучения термодинамики и как (и при помощи чего) эти объекты описываются.

Всякий объект, рассматриваемый в рамках термодинамики, представляет собой совокупность материальных тел, заключенных внутри заданных границ (условных или реальных), и называется *термодинамической системой*. Остальная же часть материального мира, не относящаяся к термодинамической системе и противопоставленная ей, называется *окружающей средой*. Выбор границы, разделяющей материальный мир на термодинамическую систему и окружающую среду, достаточно условен и определяется прежде всего конкретной задачей, а также удобством ее решения. Различие между реальностью и условностью этой границы можно достаточно просто продемонстрировать на примере реакции разложения карбоната кальция на бинарные оксиды:



С точки зрения химика, в качестве термодинамической системы в данном случае естественно выбрать совокупность всех частиц карбоната кальция и получающихся в результате разложения бинарных оксидов (иначе говоря, всю материю, непосредственно преобразующуюся в ходе химической реакции). Границы такой термодинамической системы в случае проведения реакции в закрытом герметичном сосуде являются довольно понятными и очевидными — ими выступают реальные стенки данного сосуда. Однако при проведении данной реакции, например, в продуваемой муфельной

печи (не являющейся герметичным сосудом), границы аналогичной термодинамической системы будут уже менее очевидными и достаточно условными из-за неконтролируемого рассеивания частиц углекислого газа. Однако с формальной точки зрения это будет совокупность тех же самых частиц.

Выбранная таким образом термодинамическая система и окружающая среда не существуют отдельно друг от друга и могут обмениваться между собой *веществом* или *энергией*. По характеру этого обмена термодинамические системы можно разделить на изолированные, закрытые и открытые. **Изолированные системы** не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. **Закрытые системы** обмениваются энергией, но не веществом. Наконец, **открытые системы** обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией. Выбор границы термодинамической системы в том числе определяет и тип системы в рамках данной классификации. Можно себе представить, например, плотно закупоренный стакан с горячей водой, помещенный в оболочку, превосходно изолирующую тепло (в сущности, это термос). Если выбрать для рассмотрения в качестве системы непосредственно стакан с водой, то такая система будет являться закрытой, поскольку может обмениваться энергией (и только ей) с окружающей средой, в данном случае — с теплоизолирующей оболочкой. Если же в качестве термодинамической системы выбрать совокупность стакана и оболочки, то такую систему можно будет считать изолированной. Теплообмен между стаканом и оболочкой происходит ровно так же, как и в предыдущем случае, однако это является лишь перераспределением энергии внутри термодинамической системы, но не обменом ею с окружающей средой.

Термодинамические системы, будучи материальными объектами, обладают определенными физическими свойствами. Эти физические свойства, выраженные количественно в виде некоторых чисел, называются **параметрами системы**, или же просто **свойствами**. Все многообразие таких параметров можно разделить на две большие категории:

- экстенсивные параметры — зависящие от размеров системы и обладающие свойством аддитивности (значение параметра

для всей системы есть сумма значений параметров для отдельных ее подсистем); к их числу можно отнести массу m , количество вещества n , объем V , энергию E , энтропию S , теплоемкость C и т. д.;

- интенсивные параметры — не зависящие от размеров системы, не обладающие свойством аддитивности (значения параметра одинаковы и для системы в целом, и для отдельных ее подсистем), определяемые в окрестности любой точки системы; к их числу можно отнести температуру T , давление P , плотность ρ , молярные и удельные объем $\bar{V}$, теплоемкость $\bar{C}$ и т. д.

При рассмотрении параметров систем возникает одно обстоятельство, являющееся достаточно важным дополнением к определению термодинамической системы как основного понятия феноменологической термодинамики. Перечисленные выше параметры являются, вообще говоря, измеряемыми (с некоторыми оговорками, о которых будет сказано далее) **макроскопическими параметрами** системы, которые характеризуют термодинамическую систему как целое, безотносительно к деталям ее строения на атомно-молекулярном уровне. Значения макроскопических параметров устанавливаются экспериментально, путем проведения тех или иных физико-химических измерений (например, термометрии для измерения температуры), а сделать это принципиально возможно только для **макроскопических систем**, т. е. систем, состоящих из достаточно большого количества структурных элементов (атомов, ионов, молекул). Иными словами, макроскопические параметры можно определить и измерить только для макроскопических систем. Совершенно бессмысленно говорить, например, о температуре, давлении или плотности системы, состоящей из одной или двух молекул, по крайней мере по причине невозможности поставить соответствующий эксперимент и измерить эти величины. Данное обстоятельство, пусть и не совсем строго, ограничивает снизу размеры физических систем (с точки зрения количества частиц), которые могут быть в принципе рассмотрены в рамках феноменологической термодинамики.

Макроскопическим параметрам противопоставляются **микроскопические параметры**, такие как импульсы p и координаты x

отдельных частиц, составляющих макроскопическое тело. Макроскопические параметры и микроскопические параметры (не являющиеся наблюдаемыми экспериментально величинами), безусловно, взаимосвязаны друг с другом. Можно даже сказать, что именно набор микроскопических параметров системы и их эволюция во времени определяют наблюдаемые макроскопические параметры, однако выявление данной связи — задача уже статистической, а не феноменологической термодинамики и потому не рассматривается в данном курсе.

Совокупность конкретных значений параметров системы определяет *состояние* системы. Если параметры системы остаются однозначно определенными и не меняются во времени, то говорят, что система находится в *состоянии равновесия*. Важно подчеркнуть, что этому соответствует не только постоянство параметров всей системы в целом, но и отсутствие потоков вещества и энергии внутри нее. Строго говоря, макроскопические параметры термодинамической системы вообще могут быть определены только в том случае, если она находится в состоянии равновесия. Так, например, можно считать, что брусок металла, подогретый с одного конца и изолированный от окружающей среды, формально имеет некую «среднюю» температуру. Однако такое определение температуры не будет являться строгим для всего бруска в целом как для термодинамической системы. Говоря проще, в таком случае непонятно, что же считать температурой такой системы — температуру холодного или горячего концов или некую их «среднюю» температуру, а если «среднюю», то как проводить это усреднение? Существование разницы температур на отдельных концах такой системы приведет к появлению тепловых потоков (потоков энергии) внутри нее и постепенному выравниванию температуры по объему материала до достижения состояния равновесия. Лишь по достижении состояния равновесия температура системы будет являться строго определенной однозначной величиной. Аналогичные примеры можно привести и для потоков других свойств термодинамических систем.

Помимо этого параметры термодинамической системы в состоянии равновесия не могут принимать совершенно произвольные

значения, поскольку связаны между собой взаимно и однозначно. Данную взаимосвязь равновесных термодинамических параметров можно выразить алгебраически, при помощи некоторого математического выражения, называемого *уравнением состояния*. Можно сказать, что уравнение вида

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1.1)$$

является уравнением состояния для чистого вещества, если отсутствуют внешние магнитные и электрические поля (гравитационной и поверхностной энергиями можно пренебречь), объем системы V есть равномерно заполненный объем, а также давление и температура постоянны во всех частях системы.

Знание уравнения состояния для вещества позволяет однозначно определять одни его равновесные термодинамические параметры, если известны другие: например, какой объем будет занимать тело при заданных температуре и давлении. Помимо этого из уравнений состояния можно получить явный вид функциональных зависимостей многих других практически важных физико-химических характеристик веществ при помощи разнообразных математических соотношений, выводимых в рамках феноменологической термодинамики. Сами же уравнения состояния для веществ не выводятся из законов и соотношений термодинамики, а определяются на основе взаимозависимостей макроскопических параметров систем, устанавливаемых экспериментально.

В качестве наиболее простого примера уравнения состояния можно привести хорошо знакомое читателю уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева — Клапейрона):

$$PV = nRT, \quad (1.2)$$

где $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (или $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) — универсальная газовая постоянная. Данное уравнение сравнительно неплохо описывает взаимосвязь параметров некоторых достаточно простых молекулярных газов в состоянии равновесия при не очень больших давлениях и не очень низких температурах. Так, например, рассчитанные по уравнению (1.2) параметры для H_2 , He , Ne , N_2 , O_2 , CO , CH_4 при давлениях до 10 атм показывают отклонение

значений от экспериментальных до ~2 %. Для CO_2 , SO_2 , Cl_2 , CH_3Cl более существенные отклонения — до 2–3 % наблюдаются уже при давлениях порядка 1 атм. В общем же случае уравнение состояния идеального газа не является точным для большей части газов в широком интервале параметров.

Причина проявления данных отклонений кроется в модельности и практической нереализуемости (имеется в виду — в полной мере) приближения идеального газа. Частицы идеального газа представляют собой *материальные точки* (т. е. математические объекты, не имеющие физического размера), *не взаимодействующие друг с другом*. В реальности же, во-первых, атомы и молекулы газов имеют реальные размеры и не могут неограниченно сближаться. Во-вторых, между реальными атомами и молекулами (даже самыми простыми) существуют различные силы межмолекулярных взаимодействий (дипольные, индукционные и дисперсионные силы, водородные связи и т. д.), что приводит к сильной зависимости энергий взаимодействия частиц от расстояния между ними и, следовательно, к более сложной взаимосвязи наблюдаемых макроскопических параметров газа. Пренебречь данными взаимодействиями можно только в том случае, если они достаточно малы для того, чтобы проявить себя на макроскопическом уровне. Так, например, размером молекул газа и взаимодействием между ними можно пренебречь в случае, если молекулы находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга. Иными словами, если газ при некоторой температуре занимает достаточно большой объем или, что эквивалентно, имеет достаточно небольшое давление.

Хорошей иллюстрацией вышеописанному может служить уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса, учитывающее некоторым эффективным образом объем частиц газа и потенциал взаимодействия между ними. Для 1 моль такого газа данное уравнение имеет вид:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.3)$$

где a и b — некоторые эмпирические константы, являющиеся характеристическими для конкретного газа. Поправка к величине

объема, выражаемая константой b , в сущности, учитывает существование у частиц реального собственного объема. Вторая поправка, выражаемая слагаемым a/V^2 , учитывает изменение давления вследствие существования некоторого потенциала взаимодействия между частицами и его зависимость от межчастичного расстояния (и, следовательно, от объема газа). Хотя уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса, очевидно, является менее универсальным в сравнении с уравнением состояния идеального газа (из-за необходимости знания эмпирических констант a и b), расчеты термодинамических параметров, проводимые по данному уравнению, показывают куда лучшее согласие с экспериментом в более широких интервалах температур и давлений, чем уравнение (1.2). При этом нетрудно показать, что при достаточно больших объемах газа (в пределе при $V \rightarrow \infty$) уравнение (1.3) переходит в уравнение (1.2) для 1 моль газа, что иллюстрирует возможность пренебрежения собственным объемом молекул и их взаимодействием для достаточно разреженных газов, как это было указано выше.

Если хотя бы один из параметров системы изменяется, то изменяется и ее состояние. В таком случае говорят, что в системе протекает **термодинамический процесс**. В целом при протекании произвольного процесса в системе могут меняться абсолютно все ее термодинамические параметры. Однако ряд процессов, в ходе которых остается неизменным какой-либо из параметров, будут иметь для нас особое значение при рассмотрении. Это так называемые частные процессы, или изопроцессы. Процесс, в ходе которого остается неизменной температура системы ($T = \text{const}$), называется **изотермическим**. Процесс, в ходе которого не изменяется давление ($P = \text{const}$), называется **изобарным**, или **изобарическим**. Если же в ходе процесса постоянным является объем системы ($V = \text{const}$), то такой процесс называют **изохорным**, или **изохорическим**. Помимо этого отдельное место занимает такой процесс, в ходе которого не происходит теплообмена между термодинамической системой и окружающей средой, — так называемый **адиабатический** процесс ($\delta Q = 0$).

Исключительно важным является также и понятие **циклического процесса**, в котором исходное и конечное состояние системы

совпадают. Важным оно является в том числе потому, что по отношению к изменению в ходе циклического процесса рассматриваемые в термодинамике физические величины можно разделить на **функции состояния** и **функции перехода**. Макроскопические термодинамические параметры, характеризующие состояние системы, являются функциями состояния: величина их изменения в любом процессе не зависит от пути данного процесса (способа достижения данного состояния), а определяется только начальным и конечным состоянием системы. С математической точки зрения это означает, что бесконечно малое изменение некоторой функции состояния f является полным дифференциалом и обозначается df . Конечное изменение функции состояния в результате некоторого процесса Δf определяется только значением данной функции в начальном (1) и конечном (2) состоянии системы, т. е. справедливо уравнение:

$$\Delta f = \int_{f_1}^{f_2} df = f_2 - f_1. \quad (1.4)$$

Если исходное и конечное состояния в произвольном процессе совпадают (т. е. процесс является циклическим), то изменение функции состояния равно нулю. Иначе говоря, интеграл по произвольному замкнутому контуру для данной величины равен нулю:

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

Справедливо и обратное: если в любом циклическом процессе не происходит изменения некоторой физической величины (т. е. выполняется равенство (1.5)), то ее бесконечно малое изменение является полным дифференциалом, а сама величина — функцией состояния. В дальнейшем этот факт будет крайне важен для введения понятия энтропии как функции состояния термодинамической системы.

Функции перехода, напротив, являются характеристиками не системы и ее состояния, а протекающего процесса. Основная особенность функций перехода состоит в том, что их изменение в некотором процессе определяется конкретным путем этого процесса, т. е. той чередой состояний, через которые прошла система в ходе совершения этого процесса. Математически бесконечно малое

изменение функции перехода f не является полным дифференциалом и обозначается иначе — δf , а равенства (1.4) и (1.5) не являются справедливыми. Наиболее важными термодинамическими функциями перехода для нас являются работа W и теплота Q процесса, к рассмотрению которых мы и перейдем далее.

1.2. Энергия, работа и теплота

Одним из центральных понятий физики в целом является понятие движения. В философском, широком смысле движение можно понимать как вообще всякое изменение и превращение, а с точки зрения физики (механики) — как перемещение материальных тел, изменение их пространственных координат. Нас же, как химиков, занимающихся вопросами строения и превращения вещества, состоящего из материальных частиц, интересует прежде всего именно второе понимание, материальное, механическое. Все составляющие материю частицы совершают движение. Это движение может быть *упорядоченным* и *неупорядоченным*.

Причиной упорядоченного движения является действие на тело (и на частицы, его составляющие) некоторых физических сил. Под действием последних тело перемещается в пространстве, а количественной мерой этого воздействия на тело выступает *работа*. Если под действием некоторой силы F тело переместилось на некоторое бесконечно малое расстояние dr , то говорят, что над телом была совершена элементарная работа $\delta W = F \cdot dr$ (выбор знака работы условен и будет обозначен далее). Конечная величина работы будет складываться из элементарных работ на каждом участке пути, ее можно найти путем интегрирования элементарной работы по перемещению:

$$W = \int \delta W = \int F \cdot dr. \quad (1.6)$$

При этом понятно, что величина работы будет зависеть не только от величины силы и характера ее зависимости от перемещения, но также и от пути, по которому это перемещение осуществлялось. Иначе говоря, работа зависит от пути процесса и, следовательно,

не является функцией состояния, а математически ее бесконечно малая величина (элементарная работа) не является полным дифференциалом (см. выше). Единица измерения работы в СИ — это джоуль ($1 \text{ Дж} = \text{Н} \cdot \text{м}$).

Действующие на тело или частицу силы могут быть различной природы и в конечном итоге иметь несколько разные выражения для удобного описания величины оказываемого воздействия. Элементарная работа расширения газа выражается в виде произведения давления P на элементарное изменение объема, dV : PdV . Элементарная электрическая работа (работа по перемещению заряда) определяется как произведение величины ϕ , называемой электрическим (электростатическим) потенциалом, на элементарный заряд dq . Работу по образованию поверхности можно выразить в виде произведения поверхностного натяжения σ , на элементарную площадь dS . Стоит отметить, что, во-первых, во всех перечисленных случаях речь идет о совершении направленного перемещения материи, об ее упорядоченном движении. Во-вторых, эти выражения элементарной работы могут и не содержать в явном виде ни силы, ни перемещения. Однако они легко выводятся из общего определения работы (1.6) путем рассмотрения соответствующих сил, действующих на тело или частицу (см. любой университетский учебник по физике). Поэтому при анализе физической работы в термодинамических системах часто говорят о действии **обобщенных сил** и изменении соответствующих им **обобщенных координат**. Так, в приведенных выше примерах давление P , потенциал ϕ и поверхностное натяжение σ являются обобщенными силами, а величины объема V , заряда q и площади S соответственно — обобщенными координатами. Элементарная же работа в любом случае будет определяться как произведение обобщенной силы X на бесконечно малое изменение обобщенной координаты dx : Xdx , а конечная ее величина вычисляется с помощью интеграла элементарной работы по пути ее совершения.

Принципиально иной вид движения — тепловое движение частиц. Его характерной особенностью является то, что тепловое движение — хаотичное, неупорядоченное, в нем невозможно выделить какое-либо определенное направление коллективного перемещения

частиц. Тепловое движение существует всегда и характеризуется **температурой**: чем выше температура, тем выше интенсивность теплового движения частиц.

Стоит, однако, отметить, что определение температуры не так просто сформулировать одновременно и полно, и емко. Феноменологический взгляд на температуру вообще не предполагает ее связи с микроскопическим движением частиц, но скорее рассматривает температуру как некую особую характеристику — характеристику теплового равновесия. Так, например, можно сказать, что температура одного тела выше температуры другого, если в результате приведения этих тел в тепловой контакт возникает поток энергии от первого ко второму и изменение состояния этих тел. Когда тепловой поток прекращается, система приходит к термическому равновесию, что соответствует равенству температур этих тел. С микроскопической же точки зрения температура связана именно с хаотическим движением отдельных частиц, составляющих тело, и так или иначе характеризует это движение.

Различные виды движения могут переходить друг в друга: упорядоченное движение может переходить в неупорядоченное, и наоборот. Хотя взаимопревращения упорядоченного и неупорядоченного движения ни в коем случае не являются равноценными (что будет очень важным в дальнейшем), количественно их можно описывать сходными величинами одинаковой размерности. Если количественной мерой упорядоченного движения (направленного воздействия на тело) является работа, то количественной мерой теплового движения (теплового воздействия на тело) является **теплота**, также измеряемая в джоулях. И если бесконечно малое воздействие на тело, приводящее к возникновению упорядоченного движения его частиц, можно выразить и охарактеризовать элементарной работой δW , то бесконечно малое воздействие на тело, приводящее к возникновению неупорядоченного движения частиц, можно выразить элементарной теплотой δQ .

Совокупную же количественную меру всех видов движения — и упорядоченного, и теплового — называют **энергией**. Можно сказать, что если тело обладает некоторой энергией, то оно способно

совершать работу против внешних сил (т. е. передавать движение в упорядоченном виде) или отдавать теплоту (т. е. передавать движение в неупорядоченном виде). Энергия имеет ту же физическую размерность, что работа и теплота. Работу в таком случае можно определить как форму передачи энергии, связанную с упорядоченным движением по преодолению внешних сил. Теплоту же можно определить как форму передачи энергии, связанную с неупорядоченным, хаотическим движением частиц.

Полную энергию термодинамической системы E можно разделить на *внешнюю* и *внутреннюю*. **Внешняя энергия** $E_{\text{внеш}}$ включает в себя только кинетическую энергии системы как целого и потенциальную энергию системы в поле внешних сил. **Внутренняя энергия** U характеризует общий запас энергии системы и включает в себя энергии всех видов движения частиц, составляющих систему, а также потенциальную энергию их взаимодействия. Внутренняя энергия при этом инвариантна относительно выбора физической системы отсчета.

Важно понимать, что внутренняя энергия — довольно сложная и «многоуровневая» величина: разделение внутренней энергии на составляющие достаточно условно и определяется конкретной решаемой задачей. Ее можно разделить на энергию взаимодействия частиц вещества (например, молекул) между собой и на собственную энергию отдельных частиц. Собственную же энергию частицы можно разделить на кинетические энергии отдельных видов ее движения (поступательного, вращательного, колебательного) и энергию основного состояния частицы. Последняя величина тоже является комплексной в силу сложной квантово-механической природы реально существующих атомов, молекул и ионов и может быть принципиально разделена на кинетические энергии атомных ядер и электронов, потенциальные энергии их парных взаимодействий и собственные энергии самих ядер и электронов. Можно пойти еще дальше и разделить последние на величины энергии, связанные, например, со сложной субатомной природой ядер. Однако достичь подобной глубины детализации энергии не представляется возможным, но, к счастью, для решения многих задач этого и не нужно.

Это тесно связано с тем, что в реальной практике не существует как таковых способов экспериментального установления самой величины энергии.

О величине энергии мы можем судить только по ее изменению в результате некоторых процессов, в ходе которых происходит передача энергии от одного тела к другому, т. е. по величине работы и теплоты процесса. В связи с этим *абсолютное* значение энергии невозможно определить, а выразить эту величину можно только с точностью до некоторой постоянной (обычно обозначаемой как U_0), не изменяющейся в рассматриваемом процессе. Иными словами, внутренняя энергия всегда определяется относительно некоторой выбранной точки отсчета ($U - U_0$). Смысл этой величины U_0 достаточно просто понять: всегда есть некоторая часть внутренней энергии системы, которая в ходе эксперимента (процесса) остается неизменной и, следовательно, недоступной экспериментальному определению. Так, например, в ходе протекания химических реакций не происходит изменения состояния самих ядер атомов, следовательно, часть внутренней энергии, которая описывает взаимодействие субатомных частиц в ядрах, остается неизменной.

В отличие от теплоты и работы внутренняя энергия системы характеризует не протекающий процесс, а состояние системы, т. е. является функцией состояния. Изменение величины энергии не зависит от пути процесса, а математически ее бесконечно малое изменение является полным дифференциалом (dU).

Важно также договориться о системе знаков рассматриваемых величин. В химической термодинамике принята так называемая эгоистическая система знаков. Если система совершает некоторую работу против внешних сил (передает упорядоченное движение), то величина работы считается положительной ($W > 0$). Если же работа совершается внешними силами над системой (система приобретает упорядоченное движение), то работа считается отрицательной величиной ($W < 0$). Однако если система приобретает неупорядоченное движение, то теплота такого процесса считается положительной ($Q > 0$), и наоборот: потере системой теплового движения соответствует отрицательная величина теплоты процесса ($Q < 0$).

1.3. Теплоемкость

Достаточно важной физической характеристикой любого вещества, с которой связано множество других теоретически и практически важных свойств, является его теплоемкость. **Теплоемкостью** C термодинамической системы называют количество теплоты, которое необходимо подвести к ней, чтобы увеличить ее температуру на 1 К. Математически теплоемкость системы выражается в дифференциальном виде как отношение подведенной к системе элементарной теплоте δQ к произошедшему бесконечно малому изменению температуры dT :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.7)$$

Такую теплоемкость называют **истинной теплоемкостью** системы. В тех процессах, в которых происходит изменение температуры системы, теплоемкость устанавливает пропорциональность между теплотой процесса и величиной изменения температуры. Теплота такого процесса может быть рассчитана путем интегрирования уравнения (1.7) по температуре:

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.8)$$

Взятие этого интеграла подразумевает знание явного вида температурной зависимости теплоемкости $C = C(T)$, поскольку последняя не обязана быть постоянной величиной в общем случае. Если в рассматриваемом интервале температур теплоемкость не зависит от температуры или же зависит слабо, то справедливо следующее уравнение:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = C \int_{T_1}^{T_2} dT = C \cdot (T_2 - T_1) = C \cdot \Delta T. \quad (1.9)$$

Выделяют также **среднюю теплоемкость** $\bar{C}$, выражаемую через конечные величины и относимую к интервалу температур:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C dT}{T_2 - T_1}. \quad (1.10)$$

Из уравнений (1.9) и (1.10) видно, что в случае независимости теплоемкости от температуры истинная теплоемкость в точности совпадает со средней по величине.

Как следует из определения (см. уравнение (1.7)), единицей измерения теплоемкости является $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Теплоемкость — это экстенсивное свойство, зависящее от размера системы (действительно, интуитивно понятно, что для нагрева 1 кг воды нужно затратить существенно больше энергии, чем для нагрева 1 г). Однако в практических расчетах оперируют, как правило, величинами теплоемкости, приведенными на единицу количества вещества (моль) или на единицу массы (грамм или килограмм). В первом случае теплоемкость называют мольной (измеряется в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), а во втором — удельной (измеряется в $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ или $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

1.4. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики фактически является выражением закона сохранения энергии термодинамических систем и существует в виде нескольких эквивалентных формулировок:

— внутренняя энергия изолированной системы постоянна ($dU = 0$);

— вечный двигатель первого рода — машина, совершающая работу без затрат энергии, — невозможен (формулировка Макса Планка);

— количество теплоты, подводимое к системе из окружающей среды, эквивалентно расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы (формулировка Джоуля и Майера).

Последнюю формулировку можно записать в аналитическом виде для бесконечно малого элементарного процесса следующим образом (с учетом выбора знаков теплоты и работы, см. § 1.2):

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1.11)$$

В интегральной форме (для конечного процесса) будет справедливо уравнение

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.12)$$

Все вышеперечисленные формулировки являются абсолютно равноценными и эквивалентными. Первое начало термодинамики в любом его виде постулирует неуничтожимость энергии и форм ее передачи (т. е. фактически неуничтожимость движения материи). Работа и теплота (упорядоченное и неупорядоченное движение) могут *переходить* друг в друга через термодинамическую систему и выходить в окружающую среду (причем с точки зрения первого начала термодинамики абсолютно эквивалентно) или сохраняться и *накапливаться* в системе в виде энергии. Можно сказать иначе, например, что термодинамическая система может передать собственное движение в упорядоченной и неупорядоченной формах (т. е. в виде работы или теплоты) вовне, только потеряв эквивалентное количество собственной внутренней энергии, и т. д.

Работа, которая фигурирует в выражении первого начала термодинамики, может иметь различную природу (см. § 1.2). В связи с этим все виды работ, как правило, разделяют на механическую работу (работу расширения) и все остальные (входящие с индексом i в сумму в выражение (1.13)), называемые в целом полезной работой:

$$\delta W = PdV + \delta W_{\text{пол}} = PdV + \sum_i \delta W_i. \quad (1.13)$$

Системы, в которых отсутствуют другие виды работ, кроме работы расширения, называют **простейшими**. Для них первое начало термодинамики принимает еще более простой вид:

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

Отдельное важное место в химии и химической термодинамике занимают процессы, протекающие при постоянном внешнем давлении ($P = \text{const}$). При наложении данного условия постоянства давления его величина в выражении (1.14) может быть внесена под дифференциал объема, а дифференциал произведения PV может быть объединен с дифференциалом внутренней энергии:

$$\delta Q = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV). \quad (1.15)$$

Последнее выражение представляет собой полный дифференциал некоторой величины (т. е. некоторой функции состояния), которую называют *энтальпией*, H . По определению

$$H \equiv U + PV. \quad (1.16)$$

Энтальпия, как можно заметить, имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, и выступает величиной, имеющей схожий физический смысл. Необходимость введения энтальпии (помимо внутренней энергии) обусловлена тем, что в ряде задач (прежде всего касающихся изобарных процессов) намного удобнее оперировать именно энтальпией и ее изменением, чем внутренней энергией и ее изменением. Это, однако, не означает, что понятие энтальпии существует и может быть использовано только в изобарных процессах. Энтальпия является формальной величиной, определяемой как сумма внутренней энергии и произведения давления на объем, и может быть рассчитана и использована в совершенно любых системах и процессах.

Прямым дифференцированием определения энтальпии (уравнение (1.16)) и подстановкой результата в выражение первого начала термодинамики (уравнение (1.14)) нетрудно получить альтернативное выражение первого начала через энтальпию системы:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP; \quad (1.17)$$

$$dU = dH - PdV - VdP,$$

$$\delta Q = dU + PdV = dH - PdV - VdP + PdV = dH - VdP. \quad (1.18)$$

Такое выражение первого начала термодинамики в отдельных случаях является более удобным для анализа.

1.5. Приложение первого начала термодинамики к простейшим системам

Рассмотрим применение первого начала термодинамики для анализа процессов, происходящих в наиболее простых системах.

В качестве термодинамической системы для анализа выберем n моль идеального газа, заключенного в цилиндре с поршнем,двигающимся без трения. Единственным видом работы, совершаемой такой системой, будем считать только работу расширения PdV . Для вычисления характеристик частных процессов в такой системе необходимо знание уравнения состояния идеального газа в виде (1.2), выражений первого начала термодинамики для простейших систем (уравнения (1.14) и (1.18)) и некоторых особенностей модели идеального газа.

Изотермический процесс. В изотермическом процессе температура тела остается неизменной ($T = \text{const}$). Из уравнения состояния идеального газа (1.2) в случае постоянства температуры следует, что

$$PV = \text{const}. \quad (1.19)$$

Это выражение соответствует так называемому закону Бойля — Мариотта, открытому еще до получения уравнения состояния идеального газа как такового. При одинаковой температуре T произведение давления газа на его объем остается неизменным, т. е. для двух различных состояний справедливо уравнение

$$P_1V_1 = P_2V_2. \quad (1.20)$$

Множества точек, отвечающих состояниям идеального газа с одинаковой температурой (или, иначе говоря, точки, отвечающие процессу *обратимого* изотермического расширения или сжатия), представлены в различных координатах (P – V , P – T и V – T) на рис. 1.1.

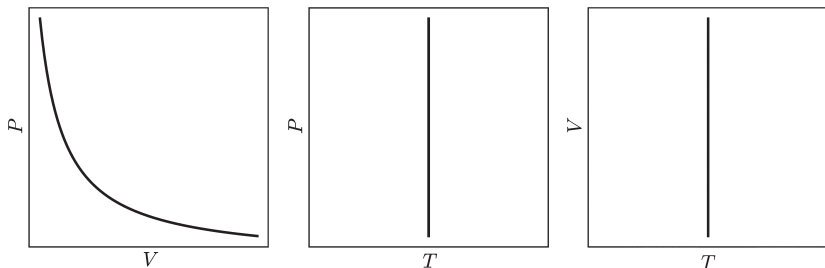


Рис. 1.1. Зависимости параметров идеального газа при его обратимом изотермическом расширении (сжатии) в координатных сетках P – V , P – T и V – T

Как можно заметить, в силу постоянства температуры зависимости в координатных сетках $P-T$ и $V-T$ представляют собой прямые линии. Зависимость же давления от объема графически представляет собой монотонно убывающую кривую, выпуклую вниз. Математически это можно легко показать, проведя анализ знаков первой (возрастание и убывание функции) и второй (выпуклость функции) частных производных давления по объему, взятых при постоянной температуре. Из уравнения состояния идеального газа (1.2) следует, что:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad (1.21)$$

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{P}{V} < 0, \quad (1.22)$$

следовательно, зависимость $P = P(V)$ является монотонно убывающей. Далее

$$\left(\frac{d^2P}{dV^2} \right)_T = \frac{2nRT}{V^3} = \frac{2P}{V^2} > 0. \quad (1.23)$$

Следовательно, зависимость $P = P(V)$ является выпуклой вниз кривой.

Для нахождения теплоты в изотермическом процессе, Q_T , необходимо проинтегрировать уравнение (1.14):

$$Q_T = \int \delta Q = \int dU + \int_{V_1}^{V_2} PdV = \Delta U + W. \quad (1.24)$$

То есть данная задача так или иначе сводится к вычислению изменения внутренней энергии ΔU и работы изотермического расширения (или сжатия). Здесь необходимо учитывать, что для идеального газа выполняется так называемый **закон Джоуля** — внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от его давления и объема. Это является достаточно логичным обстоятельством, учитывая, что модель идеального газа предполагает полное отсутствие взаимодействия между частицами (которые к тому же рассматриваются как материальные точки). В отсутствие межчастичных взаимодействий изменение расстояния

между частицами (происходящее при расширении или сжатии) не приводит к изменению внутренней энергии системы, вся внутренняя энергия такой системы связана только с тепловым движением частиц и зависит только от температуры. В изотермическом же процессе температура остается неизменной, следовательно, изменения внутренней энергии при расширении или сжатии идеального газа не происходит. То есть в случае изотермического расширения (сжатия) идеального газа $\Delta U = 0$, а $Q_T = W$.

Для вычисления работы расширения — интеграла $\int PdV$ — необходимо знать явный вид подынтегральной функции от переменной, по которой происходит интегрирование, т. е. вид функции $P = P(V)$ (уравнение (1.21)):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.25)$$

Пользуясь уравнением (1.20), нетрудно получить эквивалентное выражение для работы, содержащее под логарифмом не отношение объемов, а отношение давлений газа в начале и конце процесса. Итак, суммируя вышесказанное, для изотермического процесса расширения или сжатия газа справедливо следующее:

$$(\Delta U)_T = 0, \quad (1.26)$$

$$Q_T = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.27)$$

Изохорный процесс. В изохорном процессе неизменным параметром системы является объем ($V = \text{const}$). Из уравнения состояния (1.2) следует, что при закреплении объема

$$\frac{P}{T} = \text{const}, \quad (1.28)$$

что соответствует закону Шарля. Для двух состояний газа, занимающего одинаковый объем V , справедливо равенство

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \quad (1.29)$$

Множества точек, отвечающих состояниям идеального газа с одинаковым объемом (точки, отвечающие процессу *обратимого* изохорного нагрева или охлаждения), представлены в различных координатах (P — V , P — T и V — T) на рис. 1.2. Как можно заметить, давление газа в изохорном процессе зависит от температуры линейно.

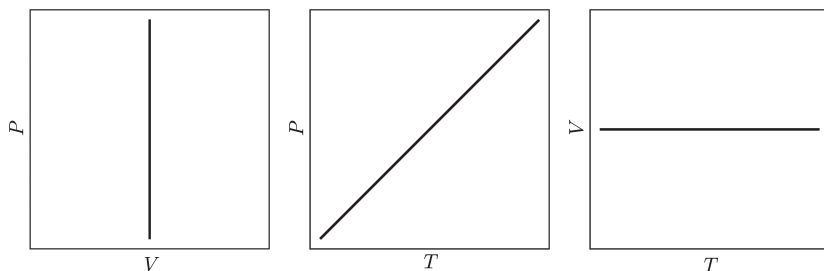


Рис. 1.2. Зависимости параметров идеального газа при его обратимом изохорном нагреве (охлаждении) в координатных сетках P — V , P — T и V — T

Работа расширения PdV в изохорном процессе, очевидно, будет отсутствовать в силу постоянства объема системы, т. е. равенства dV нулю. В таком случае выражение первого начала термодинамики приобретает следующий вид:

$$(\delta Q)_V = dU. \quad (1.30)$$

Это означает, что в изохорном процессе теплота, подведенная к простейшей системе, полностью расходуется на увеличение ее внутренней энергии. Более того, отсутствие работы расширения (и других видов работы вообще) приводит к тому, что теплота изохорного процесса приобретает свойства функции состояния. Хотя теплота процесса, очевидно, не может быть полноценной функцией состояния (поскольку это характеристика не состояния системы, а протекающего процесса), в данных условиях величина теплового эффекта $(\delta Q)_V$ определяется изменением некоторой функции состояния — внутренней энергии U . Величина же изменения внутренней энергии определяется только конечным и начальным состоянием

системы в процессе, следовательно, и величина наблюдаемого теплового эффекта в изохорном процессе тоже будет определяться только конечным и начальным состоянием системы и не зависеть от пути протекания изохорного процесса. В дальнейшем мы будем использовать данный факт.

Одной из важнейших характеристик вещества, вводимых при рассмотрении изохорного процесса в простейших системах, является *изохорная теплоемкость* C_V . По определению теплоемкости (уравнение (1.7)) с учетом уравнения (1.30) для изохорного процесса можно записать:

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.31)$$

и использовать изохорную теплоемкость для расчета изменения внутренней энергии (и, следовательно, теплоты) в изохорном процессе.

$$Q_V = \int (\delta Q)_V = \int dU = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (1.32)$$

Это, в свою очередь, подразумевает знание зависимости изохорной теплоемкости C_V от температуры для конкретной термодинамической системы. В случае идеальных газов можно считать, что изохорная теплоемкость не зависит от температуры в достаточно широком интервале значений последней. Мольная теплоемкость идеального одноатомного газа равна $\frac{3}{2} R$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, а аналогичная величина для идеального двухатомного газа равна $\frac{5}{2} R$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

В некотором грубом приближении можно отметить, что величина теплоемкости произвольного молекулярного газа тем больше, чем сложнее молекула, его составляющая, чем больше атомов она содержит. Более корректно можно сказать, что теплоемкость молекулярного газа зависит от числа механических степеней свободы молекулы (можно обратиться к материалам по статистической термодинамике, в частности, к так называемой теореме о равнораспределении), однако и такой простой, механический взгляд на молекулярную систему является лишь приближением.

Итак, для процесса изохорного нагрева (охлаждения) идеального газа результаты анализа первого начала термодинамики можно суммировать следующим образом:

$$W = P\Delta V = 0, \quad (1.33)$$

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_2 - T_1) = C_V \cdot \Delta T. \quad (1.34)$$

Изобарный процесс. В изобарном процессе остается постоянным давление системы ($P = \text{const}$). Из уравнения состояния (1.2) следует, что в этом случае

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad (1.35)$$

что является выражением частного газового закона Гей-Люссака. Для двух состояний идеального газа, находящегося при одинаковом давлении, справедливо равенство

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad (1.36)$$

Множества точек, отвечающих состояниям идеального газа с одинаковым давлением (точки, отвечающие процессу *обратимого* изобарного нагрева или охлаждения), представлены в различных координатах (P – V , P – T и V – T) на рис. 1.3. Как можно заметить, в данном случае объем газа в изобарном процессе зависит от температуры линейно.

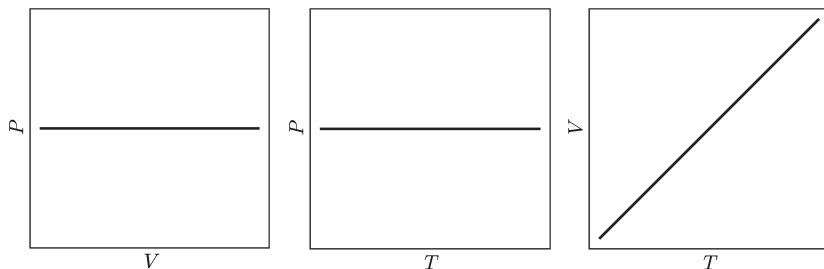


Рис. 1.3. Зависимости параметров идеального газа при его обратимом изобарном нагреве (охлаждении) в координатных сетках P – V , P – T и V – T

В изобарном процессе первое начало можно преобразовать к несколько иному виду, введя понятие энтальпии системы, как это уже было описано выше (см. уравнения (1.15)–(1.18)). Тогда можно утверждать, что

$$(\delta Q)_P = dH. \quad (1.37)$$

Вид этого уравнения совершенно аналогичен уравнению (1.30) для изохорного процесса, и трактовать это выражение можно схожим образом: теплота, подведенная к простейшей системе, находящейся при постоянном давлении, расходуется на увеличение энтальпии системы. И так же, как и в случае изохорного процесса, в изобарном процессе теплота приобретает свойства функции состояния, т. е. ее величина определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Аналогично изохорному процессу в изобарном процессе можно ввести понятие *изобарной теплоемкости* C_P :

$$C_P = \frac{(\delta Q)_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.38)$$

Изобарная теплоемкость является такой же характеристикой вещества, как и изохорная теплоемкость, и может быть использована для расчета характеристик изобарного процесса:

$$Q_P = \int (\delta Q)_P = \int dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (1.39)$$

В случае идеальных газов молярные величины изохорной и изобарной теплоемкостей связаны между собой так называемым *соотношением Майера*:

$$C_P - C_V = R. \quad (1.40)$$

К этому соотношению совершенно нетрудно прийти, попытавшись установить взаимосвязь между тепловыми эффектами при изобарном и изохорном процессах. Действительно, из результата прямого дифференцирования определения энтальпии (уравнение (1.16)) следует, что

$$dH = dU + d(PV). \quad (1.41)$$

Для простейшей системы изменение энтальпии соответствует тепловому эффекту в изобарном процессе, а изменение внутренней энергии — тепловому эффекту в изохорном процессе:

$$(\delta Q)_P = (\delta Q)_V + d(PV). \quad (1.42)$$

Дифференциал же $d(PV)$ нетрудно найти прямым дифференцированием уравнения (1.2) (в данном случае рассматривается 1 моль газа, т. е. $n = 1$ моль):

$$d(PV) = R dT. \quad (1.43)$$

Подстановка уравнения (1.43) в уравнение (1.42) и последующее деление левой и правой части на dT приводит к уравнению, выражающему соотношение Майера:

$$C_P = \frac{(\delta Q)_P}{dT} = \frac{(\delta Q)_V}{dT} + R = C_V + R. \quad (1.44)$$

Тогда понятно, что для идеального одноатомного газа величина мольной изобарной теплоемкости также не зависит от температуры и должна быть равна $\frac{5}{2} R \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а для идеального двухатомного газа — равна $\frac{7}{2} R \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В случае молекулярных газов, состоящих из более сложных молекул (и, следовательно, обладающих теплоемкостью, значительно отличающейся от вышеуказанных значений), соотношение Майера остается справедливым только в том случае, если поведение данного газа в рассматриваемом интервале параметров достаточно хорошо описывается уравнением состояния идеального газа (1.2). В общем же случае уравнение (1.40) является совершенно не применимым к любым системам, отличным от идеального газа (это относится и к газам, и — в особенности — к веществу в конденсированном состоянии), а разность между C_P и C_V зависит от ряда других важных физических характеристик вещества. Однако этот вопрос является предметом рассмотрения в дальнейших и более глубоких курсах, посвященных физической химии.

Поскольку давление в изобарном процессе является постоянной величиной, последнюю можно вынести из-под знака интеграла при вычислении работы расширения $\int P dV$. Тогда для изобарного

процесса с участием идеального газа (с учетом температурной независимости теплоемкости) справедливы следующие уравнения:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V, \quad (1.45)$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = C_P(T_2 - T_1) = C_P \cdot \Delta T. \quad (1.46)$$

Помимо этого рассмотрение процесса изобарного нагревания 1 моль идеального газа позволяет получить физический смысл универсальной газовой постоянной. Дифференцированием уравнения состояния идеального газа (1.2) в условиях $P = \text{const}$ можно показать, что для 1 моль вещества

$$PdV = RdT. \quad (1.47)$$

Левая часть уравнения фактически выражает собой элементарную работу расширения, следовательно, интегрированием уравнения (1.47) можно получить еще одно выражение для расчета конечной величины работы расширения 1 моль идеального газа:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{T_1}^{T_2} RdT = R \int_{T_1}^{T_2} dT = R(T_2 - T_1) = R \cdot \Delta T. \quad (1.48)$$

При этом газовую постоянную R можно представить в виде

$$R = \frac{W}{\Delta T}. \quad (1.49)$$

Иными словами, универсальная газовая постоянная оказывается численно равна работе расширения 1 моль идеального газа в изобарных условиях при его нагревании на 1 градус.

Адиабатический процесс. В адиабатическом процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой, т. е. $\delta Q = 0$, при этом все параметры газа изменяются. Выведем соотношения, показывающие взаимосвязь изменяющихся параметров идеального газа в адиабатическом процессе. Из условий адиабатности процесса и выражения первого начала термодинамики для простейшей системы (уравнение (1.14)) следует, что

$$dU = -PdV. \quad (1.50)$$

Для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры, следовательно:

$$dU = C_V dT = -PdV. \quad (1.51)$$

Выразив из уравнения состояния идеального газа (1.2) давление как функцию объема и температуры и разделив переменные, нетрудно показать, что для 1 моль газа

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}. \quad (1.52)$$

Интегрирование этого уравнения с учетом независимости изохорной теплоемкости идеального газа от температуры приводит к выражениям:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.53)$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^R, \quad (1.54)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^R, \quad (1.55)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}}. \quad (1.56)$$

Для удобства можно ввести так называемый показатель адиабаты γ (соотношение изобарной и изохорной теплоемкостей), причем для идеального газа с учетом соотношения Майера (уравнение (1.40)):

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}. \quad (1.57)$$

Тогда показатель степени в уравнении (1.56) можно представить как величину, равную $\gamma - 1$, и получить в результате первое соотношение параметров идеального газа в адиабатическом процессе (уравнение адиабаты идеального газа):

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}. \quad (1.58)$$

Или представить данное выражение в ином виде:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.59)$$

Заменой соответствующих параметров газа на комбинацию других из уравнения состояния идеального газа (1.2) нетрудно получить аналогичные выражения, содержащие давление газа:

$$PV^{\gamma} = \text{const.}, \quad (1.60)$$

$$P^{1-\gamma}V^{\gamma} = \text{const.} \quad (1.61)$$

Множества точек, отвечающих состояниям идеального газа в процессе *обратимого* адиабатического сжатия (расширения), представлены в различных координатах (P – V , P – T и V – T) на рис. 1.4.

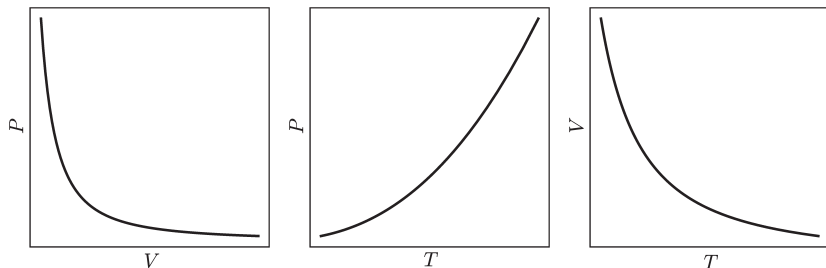


Рис. 1.4. Зависимости параметров идеального газа при его обратимом адиабатическом сжатии (расширении) в координатных сетках P – V , P – T и V – T

Как можно заметить, все параметры газа в адиабатическом процессе изменяются нелинейно. Зависимость в координатах P – V имеет тот же вид, что и при изотермическом расширении (сжатии), однако характеризуется большей крутизной. Это нетрудно показать алгебраически, вычислив значение производной $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\delta Q=0}$ и сравнив ее с соответствующей производной для изотермического процесса $\left(\frac{dP}{dV}\right)_T$. Так, дифференцированием уравнения (1.60) можно установить, что

$$V^{\gamma}dP + P \cdot \gamma V^{\gamma-1} \cdot dV = 0. \quad (1.62)$$

Поделив левую и правую часть уравнения (1.62) на dV и выразив соотношение дифференциалов давления и объема, с учетом уравнения (1.22) получаем, что

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\delta Q=0} = -\gamma \frac{P}{V} = \gamma \left(\frac{dP}{dV}\right)_T. \quad (1.63)$$

Поскольку $C_p > C_v$ (см. уравнение (1.40)), следовательно, показатель адиабаты $\gamma > 1$ и $\left|\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\delta Q=0}\right| > \left|\left(\frac{dP}{dV}\right)_T\right|$. То есть скорость уменьшения давления при адиабатическом расширении больше, чем при изотермическом, а графически зависимость давления от объема выглядит как более крутая кривая.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение следующим понятиям:
 - а) термодинамическая система (изолированная, закрытая, открытая);
 - б) свойства системы (экстенсивные, интенсивные);
 - в) состояние системы, уравнение состояния;
 - г) процесс, циклический процесс;
 - д) внутренняя энергия системы;
 - е) теплота;
 - ж) работа;
 - з) теплоемкость (истинная, средняя, общая, удельная, мольная).
2. Что такое параметры состояния? Являются ли теплота, работа, температура, давление, внутренняя энергия функциями состояния?
3. Приведите уравнение состояния системы на примере идеального газа. Каков физический смысл универсальной газовой постоянной R ? Запишите ее значение в различных системах единиц: Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, кал · моль⁻¹ · К⁻¹, л · атм · моль⁻¹ · К⁻¹.
4. Сформулируйте первое начало термодинамики. Запишите аналитическое выражение. Поясните принятую систему знаков.
5. Выведите соотношение для вычисления теплоты, работы, изменения внутренней энергии для системы, состоящей из n молей

идеального газа в частных процессах (изотермическом, изохорном, изобарном, адиабатическом).

6. Каково соотношение между C_p и C_v для идеального газа?

ЗАДАЧИ

1. 1 моль идеального газа изобарически нагревается от T_1 до T_2 . Напишите формулу для расчета изменения энтальпии газа в этом процессе, если теплоемкость в данном интервале температур постоянна.

2. 140 г азота находятся при температуре 400 К и давлении 1 атм. Рассчитайте работу при изотермическом расширении газа (считая его идеальным) до объема 200 л.

3. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии 15 л идеального газа, первоначально находящегося при температуре 36,8 °С и давлении 1 атм, если его объем уменьшится в 5 раз?

4. 106,5 г хлора находятся при температуре 273 К и давлении 1 атм. Найдите изменение внутренней энергии и теплоту при изохорическом уменьшении давления до 0,6 атм.

5. 5 л криптона находятся при температуре 273 К и давлении 1 атм. Определите конечное давление газа и количество теплоты, затраченное на нагревание газа до 873 К при постоянном объеме.

6. 80 г кислорода при температуре 27 °С занимают объем 5 л. Найдите работу и конечный объем кислорода при изобарическом охлаждении на 3 °С.

7. Вычислите работу расширения при нагревании 2 г воздуха от 273 до 274 К при давлении 1 атм. Плотность воздуха считать равной 1,29 кг · м⁻³.

8. Определить работу, совершенную 1 моль одноатомного идеального газа при адиабатическом расширении, если изменение температуры при этом составило –50 °С.

9. Определите работу при адиабатическом сжатии 0,01 м³ азота до 0,1 первоначального объема, если начальная температура азота равна 26,8 °С, а давление составляет 1,013 · 10⁵ Па.

10. При изначальной температуре 300 К и давлении 10 атм 8 г кислорода адиабатически расширяются до давления 1 атм. Вычислите конечную температуру и работу, совершенную кислородом.

11. Сколько потребуется теплоты, чтобы повысить температуру 10 г аргона на 10 °С: а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении?

12. Определите изменение энтальпии при нагревании 0,064 кг газообразного метилового спирта от 300 до 700 К, пользуясь данными справочника.

13. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \rightarrow 2$ — изотермическое расширение, $2 \rightarrow 3$ — изобарическое охлаждение, $3 \rightarrow 1$ — адиабатическое сжатие. Рассчитайте аналитически и графически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

14. В каком из процессов расширения идеального газа от объема V_1 до объема V_2 работа будет больше: изотермическом или изобарическом? (Начальные условия обоих процессов T_1 и P_1 одинаковы.)

15. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \rightarrow 2$ — адиабатическое расширение, $2 \rightarrow 3$ — изохорическое нагревание, $3 \rightarrow 1$ — изотермическое сжатие. Рассчитайте аналитически и графически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

16. В каком из следующих четырех процессов работа расширения наибольшая:

а) 1 кмоль CO_2 расширяется изотермически при 300 К от 10 до 100 м³;

б) 1 кмоль H_2 расширяется изотермически при 1000 К от 10 до 100 м³;

в) 4 кмоль CO_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 550 К;

г) 2 кмоль H_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 1300 К?

17. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы:

1→2 — изотермическое расширение, 2→3 — изобарическое охлаждение, 3→1 — изохорическое нагревание.

18. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: 1→2 — изобарическое нагревание, 2→3 — изохорическое охлаждение, 3→4 — изобарическое охлаждение, 4→1 — изотермическое сжатие.

19. Плотность оксида углерода (II) при 800 °С равна 7,10 кг · м⁻³. Определите концентрацию и давление газа.

20. Плотность вещества X при температуре 25 °С и давлении 70 мм рт. ст. равна 1,84 кг · м⁻³. Какова молярная масса этого вещества?

21. При температуре 373 К и стандартном давлении конденсируется 0,430 кг водяного пара. Теплота испарения воды составляет 2253 кДж · кг⁻¹. Вычислите работу, тепловой эффект и изменение внутренней энергии при конденсации данного количества водяного пара, считая, что пар подчиняется закону идеального газа.

22. Неизвестное твердое вещество массой 20 г помещено в колбу объемом 2 л, из которой выкачан воздух. После нагревания колбы до 150 °С вещество полностью превратилось в газ, а давление в колбе стало равным 0,5065 МПа. Найдите молекулярную массу вещества.

23. В двух сосудах одинакового объема — по 2 л каждый — при одинаковых давлениях содержатся: в первом — 4 г кислорода, во втором — 4 г СО₂. Одинаковы ли температуры этих газов? Если нет, то во сколько раз они различаются?

24. Вычислите изменение внутренней энергии при испарении 50 г этилового спирта при температуре кипения и стандартном давлении, если удельная теплота его испарения равна 857,7 Дж · г⁻¹, а удельный объем пара при температуре кипения равен 607 · 10⁻³ л · г⁻¹. Объемом жидкости можно пренебречь.

25. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении 1 кг воды при стандартном давлении ($T = 423$ К), если теплота испарения воды равна 2110,0 кДж · кг⁻¹. (Считать пар идеальным газом, объемом жидкости можно пренебречь.)

26. Молярная теплота испарения бензола равна 30,92 кДж · моль⁻¹. Определите изменение внутренней энергии при испарении 200 г

бензола ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). (Считать, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов. Объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара и им можно пренебречь.)

27. Определите изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота парообразования воды равна $2451\text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

28. Внутренняя энергия при испарении 90 г воды при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ возросла на 188,1 кДж. Удельный объем водяного пара равен $1,699\text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$, давление составляет $1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$ (1 атм). Определите мольную теплоту парообразования воды ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

29. Найдите ΔU при испарении 100 г бензола при температуре его кипения ($80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$), приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов. Теплота испарения бензола равна $394\text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Объемом жидкости можно пренебречь.

Глава 2

ТЕРМОХИМИЯ

2.1. Основные понятия и определения

Всякая химическая реакция с точки зрения термодинамики также является процессом. В ходе взаимопревращений веществ одни молекулы (частицы, несущие физические и химические свойства вещества) исчезают, а другие образуются; одни химические связи между атомами (или слабые межмолекулярные связи) разрушаются, но вместо них формируются другие. Центральным моментом для понимания происходящего с точки зрения термодинамики здесь является тот факт, что при этих превращениях так или иначе *изменяется внутренняя энергия* выбранной термодинамической системы (и, следовательно, изменяется ее состояние). Так, например, в ходе реакции может быть разрушена более слабая химическая связь в одной молекуле и сформирована более прочная связь уже в другой, и наоборот. Или же при образовании более сложной молекулы в системе возникает новый вид движения (например, колебания определенной молекулярной группировки), которого не было в исходных молекулах и которое характеризуется своей энергией. Подобные примеры можно приводить практически в неограниченных количествах, учитывая многообразие возможных химических реакций, известных человечеству.

Формально изменение энергии в ходе химической реакции можно выразить следующим образом. Пусть термодинамической системой является закрытый сосуд, в котором протекает следующий процесс (все участники — газы):



$$U: \quad U_{\text{CH}_4} \quad U_{\text{O}_2} \quad U_{\text{CO}_2} \quad U_{\text{H}_2\text{O}}$$

Молекулы каждого участника этой реакции характеризуются собственным значением (мольной) внутренней энергии U_i . Величина

этой внутренней энергии, с одной стороны, обусловлена уникальным химическим строением молекулы, а с другой — состоянием данного вещества в целом. В результате протекания химической реакции внутренняя энергия системы изменяется, и это изменение можно выразить таким образом:

$$\Delta_r U = (2U_{\text{H}_2\text{O}} + U_{\text{CO}_2}) - (U_{\text{CH}_4} + 2U_{\text{O}_2}), \quad (2.2)$$

где слагаемые в первой скобке характеризуют суммарную внутреннюю энергию после завершения химической реакции (конечное состояние системы), слагаемые во второй — в начале химической реакции (исходное состояние системы), а индекс «r» (от англ. *reaction*) у величины изменения конкретизирует, что речь идет об изменении внутренней энергии в ходе химической реакции. В общем виде для любой химической реакции можно записать, что изменение внутренней энергии в ходе реакции равно:

$$\Delta_r U = \sum_j \nu_j U_j - \sum_i \nu_i U_i, \quad (2.3)$$

где индекс j относится к веществам продуктов химической реакции, индекс i — к веществам реагентов, а ν обозначает стехиометрический коэффициент данного участника реакции.

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии системы не может просто исчезнуть, а *должно быть* передано в окружающую среду — либо в виде некоторого теплового эффекта, либо в виде работы — и, следовательно, может быть зафиксировано и измерено при помощи каких-либо физических методов. Собственно, разделом термодинамики, занимающимся экспериментальным изучением тепловых эффектов, возникающих в ходе химических реакций, и является **термохимия**.

Центральным в термохимии является понятие **теплового эффекта химической реакции** как количества теплоты, которое поглощается или выделяется в ходе химической реакции. Как уже было сказано, тепловой эффект реакции связан, так или иначе, с изменением внутренней энергии системы. Однако нужно понимать, что внутренняя энергия термодинамической системы в ходе

химической реакции может меняться не только за счет химической реакции (разрушения и образования химических и межмолекулярных связей), но и за счет изменения других параметров системы (давления, объема, температуры). Поэтому не всякий тепловой эффект в системе, в которой происходит химическая реакция, можно назвать тепловым эффектом именно химической реакции. Возникает необходимость выделить ту часть теплового эффекта, которая связана непосредственно с изменением природы составляющих систему веществ. Достичь этого можно в том случае, если рассматривать изменение энергии в такой системе, в которой исходные вещества (реагенты) и продукты реакции находятся в одинаковом состоянии, т. е. либо при одинаковом давлении и температуре ($P, T = \text{const}$), либо при одинаковом объеме и температуре ($V, T = \text{const}$). Выбор между этими условиями, как правило, определяется исключительно удобством их использования для конкретной химической системы. Так, например, термодинамику взаимодействия между газами в закрытом химическом реакторе удобно описывать и рассматривать в условиях постоянства объема и температуры, т. е. в изохорно-изотермических условиях. В то же время реакции, протекающие в открытых системах, более удобно описывать в условиях постоянства давления и температуры, т. е. в изобарно-изотермических условиях. Помимо этого важным условием для корректного выделения «химической» части теплового эффекта является отсутствие в системе других видов работы, кроме работы расширения.

Если тепловой эффект химической реакции положительный (т. е. система поглощает теплоту из окружающей среды, увеличивая в результате реакции внутреннюю энергию и энтальпию), то такую реакцию называют *эндотермической*. И наоборот, если тепловой эффект реакции отрицательный (т. е. система выделяет теплоту в окружающую среду, теряя в результате внутреннюю энергию и энтальпию), то такую реакцию называют *экзотермической*.

2.2. Закон Гесса

Естественным следствием первого начала термодинамики для систем, в которых протекают химические реакции, является **закон Гесса**: тепловой эффект химической реакции при $V, T = \text{const}$ и $P, T = \text{const}$ определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных стадий химической реакции, т. е. от способа перехода от исходного состояния к конечному.

Выше, в § 1.5, было показано, что в условиях постоянства объема (и в отсутствие других видов работы кроме работы расширения) теплота процесса определяется только изменением внутренней энергии (см. уравнение (1.30)) и приобретает свойства функции состояния, т. е. независимость ее величины от пути процесса. Добавление же дополнительного ограничения $T = \text{const}$ к данному процессу является необходимым для того, чтобы указать, что все изменение внутренней энергии в такой системе может быть обусловлено только изменением природы веществ, составляющих систему, т. е. протеканием химической реакции. В таком случае можно записать, что для конечной величины теплового эффекта химической реакции, происходящей в изохорно-изотермических условиях, справедливо равенство:

$$Q_{V, T} = \Delta_r U_T. \quad (2.4)$$

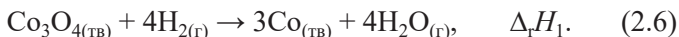
Аналогичные рассуждения можно провести и для реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях, в которых (см. уравнение (1.37)) теплота процесса также приобретает свойства функции состояния, не зависит от пути процесса, а с учетом постоянства температуры весь суммарный тепловой эффект химической реакции связан с изменением энтальпии системы:

$$Q_{P, T} = \Delta_r H_T. \quad (2.5)$$

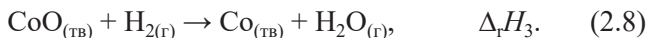
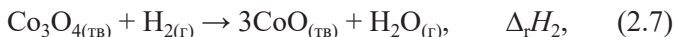
Полученный результат (уравнения (2.4) и (2.5)) является достаточно важным с фундаментальной точки зрения, поскольку связывает наблюдаемые и измеряемые экспериментально (прясть и косвенно, приборами, называемыми калориметрами) физические

величины тепловых эффектов с величинами энергии и энтальпии, недоступными для экспериментального наблюдения.

Независимость теплового эффекта химической реакции от пути процесса можно проиллюстрировать следующим примером. Рассмотрим два варианта протекающего при постоянном давлении процесса восстановления оксида кобальта (II, III) молекулярным водородом до металлического кобальта. В одном случае можно рассмотреть условно «одностадийную» реакцию восстановления, характеризующуюся некоторым тепловым эффектом $Q_1 = \Delta_r H_1$:



В другом же случае можно представить процесс восстановления как условно двухстадийный, состоящий из реакции восстановления смешанного оксида кобальта до оксида кобальта (II) и реакции восстановления последнего до металлического кобальта:



Схематически данные процессы изображены на рис. 2.1.

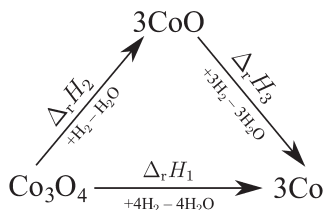


Рис. 2.1. Схематическое изображение различных путей восстановления оксида кобальта (II, III) до металлического кобальта (уравнения (2.6)–(2.8))

Тепловой эффект реакции (2.6) составляет: $\Delta_r H_1 = -80,264 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а тепловые эффекты реакций (2.7) и (2.8) составляют: $\Delta_r H_2 = -71,528 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_r H_3 = -2,912 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Нетрудно подсчитать, что тепловой эффект первой реакции оказывается в точности равен сумме теплового эффекта реакции (2.7)

и утроенного теплового эффекта реакции (2.8) (поскольку в реакцию (2.8) вступает не 1 моль оксида кобальта (II), а 3 моль). Иначе говоря, справедливо уравнение:

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + 3 \cdot \Delta_r H_3. \quad (2.9)$$

Таким образом, можно представить, что процесс (2.6) — как, в общем-то, и любой другой химический процесс — состоит из сколь угодно большого числа различных промежуточных стадий, каждая из которых будет характеризоваться своим значением теплового эффекта, однако в любом случае тепловой эффект суммарного процесса всегда будет одним и тем же, поскольку последний зависит *исключительно* от начального и конечного состояний и содержания системы в оговоренных выше условиях (изобарно(изохорно)-изотермических и в отсутствие полезной работы).

Рассматриваемая здесь независимость теплового эффекта реакции от пути процесса является достаточно важным с практической точки зрения обстоятельством, которое можно использовать для вычисления тепловых эффектов тех химических реакций, для которых экспериментальные термохимические величины отсутствуют. Так, в приведенном выше примере достаточно знать экспериментальные значения тепловых эффектов для двух любых химических реакций из трех, а тепловой эффект третьей реакции можно вычислить из уравнения их связи (2.9).

Между рассматриваемыми изобарно-изотермическим ($Q_{p, T}$) и изохорно-изотермическим ($Q_{V, T}$) тепловыми эффектами можно установить взаимосвязь. Поскольку первый определяется изменением энтальпии в реакции, а второй — изменением внутренней энергии, понятно, что эта взаимосвязь должна сводиться к взаимосвязи между энтальпией и внутренней энергией. Ранее уже было показано (уравнение (1.42)), что из определения энтальпии вытекает связь изобарного и изохорного тепловых эффектов через дифференциал произведения давления на объем: $d(PV)$.

В случае химических реакций в конденсированной фазе этот дифференциал будет представлять собой весьма малую величину, поскольку, как правило, изменением объема (и давления)

в конденсированной фазе можно пренебречь. В таком случае можно считать, что для реакций, протекающих с участием только веществ в конденсированном состоянии (жидкости и твердые тела), до некоторой степени точности справедливо равенство $Q_{P,T} \approx Q_{V,T}$.

В случае же реакций, в которых участниками являются газы, объем системы (или давление, или и то и то) может меняться значительно за счет образования или исчезновения газов в ходе химической реакции, т. е. изменения количества вещества газообразных участников реакции. Если допустить, что поведение участников газовой фазы химической реакции в достаточной степени хорошо описывается уравнением состояния идеального газа, то прямым дифференцированием уравнения (1.2), с учетом постоянства температуры, можно установить, что:

$$d(PV) = dn \cdot RT, \quad (2.10)$$

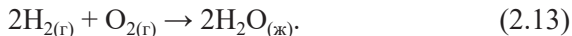
$$\Delta(PV) = \Delta n \cdot RT. \quad (2.11)$$

Соответственно, взаимосвязь между $Q_{P,T}$ и $Q_{V,T}$ можно выразить следующим образом:

$$Q_{P,T} - Q_{V,T} = \Delta_r H_T - \Delta_r U_T = \Delta(PV) = \Delta n \cdot RT, \quad (2.12)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных участников реакции. Так, например, в реакциях (2.6)–(2.8) общее число молей газов до протекания реакции равно общему числу молей газов после ее протекания. То есть данные реакции протекают без изменения числа молей газообразных продуктов, $\Delta n = 0$, следовательно, для таких реакций $Q_{P,T} = Q_{V,T}$.

В качестве противоположного примера можно привести реакцию образования жидкой воды из простых веществ:



В данной реакции система в исходном состоянии содержит 3 моль газа, а в конечном — вообще не содержит газообразных веществ. Соответственно, для такой реакции $\Delta n = -3$, следовательно, $Q_{P,T}$ меньше $Q_{V,T}$ на величину $3RT$ Дж · моль⁻¹.

2.3. Расчет тепловых эффектов реакции по теплотам образования участников реакции

Итак, по закону Гесса тепловой эффект химической реакции в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях не зависит от пути процесса и определяется только природой и состоянием реагентов и продуктов. Как уже было сказано выше, это дает нам возможность вычислять неизвестные тепловые эффекты для химических реакций, для которых экспериментальные значения таковых неизвестны.

Закон Гесса позволяет нам осуществить подобный расчет. Так, хотя тепловой эффект реакции можно (и даже правильно) формально определить как разность внутренних энергий продуктов реакции и реагентов (см. уравнение (2.3)) или в виде аналогичного выражения, содержащего энтальпии участников, с практической точки зрения это уравнение полностью бесполезно, поскольку абсолютные значения энергий отдельных веществ недоступны экспериментальному определению. В реальной практике всегда оперируют тепловыми эффектами каких-либо реакций, сочетая их таким образом, чтобы получить желаемый суммарный химический процесс, в который вовлечены интересующие исходные вещества и интересующие продукты реакции.

К счастью, число реакций, тепловые эффекты которых необходимо знать для вычисления тепловых эффектов любых произвольных химических реакций, можно ограничить, если выбрать систему таких единообразных реакций, тепловыми эффектами которых можно было бы охарактеризовать вообще всякое сложное химическое соединение. То есть все возможные химические соединения можно связать неким общим пространством (множеством) веществ и для каждого отдельного сложного вещества найти соответствующую реакцию его получения из веществ этого общего пространства. Для этого такое пространство необходимо выбрать.

Что же объединяет вообще все химические соединения? Вероятно, то, что они состоят из атомов одних и тех же химических элементов, а всякому химическому элементу соответствует

единственное простое вещество, устойчивое в стандартных условиях при температуре 298 К. Именно пространство таких простых веществ (соответствующих химическим элементам), устойчивых в стандартных условиях при температуре 298 К, и договорились выбрать в качестве общего пространства.

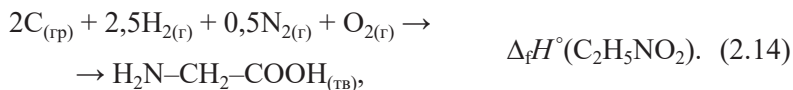
В таком случае каждому химическому соединению соответствует определенный набор простых веществ, и можно записать химическую реакцию образования 1 моль этого соединения из этого набора. Тепловой эффект такой реакции называют **стандартным тепловым эффектом образования**, или **стандартной энтальпией образования**, и обозначают $\Delta_f H^\circ$ (как правило, распространены и табулированы именно изобарно-изотермические тепловые эффекты этих реакций). Зачастую к данной формулировке названия величины еще добавляют фразу «из простых веществ» или «из элементов». Индекс «f» (от англ. *formation*) в обозначенной записи конкретизирует, что речь идет именно о такой химической реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, а символ градуса — что все участники указываемого процесса находятся в своем **стандартном состоянии**.

Для газов стандартным состоянием называют такое (гипотетическое) состояние чистого газа, при котором он имеет стандартное давление $P = P^\circ$ и при этом обладает поведением идеального газа. В современной химической термодинамике в качестве стандартного принято давление в 1 бар ($= 10^5$ Па). Для конденсированных фаз стандартным состоянием является их состояние в чистом виде (чистая жидкость или твердое тело) при стандартном давлении. Для вещества, являющегося компонентом раствора (например, соль, растворенная в воде), стандартное состояние — это гипотетическое состояние вещества в растворе стандартной концентрации (выбор стандартной концентрации является предметом отдельного подробного рассмотрения), обладающем поведением идеального раствора.

Приведем несколько примеров таких реакций для различных веществ.

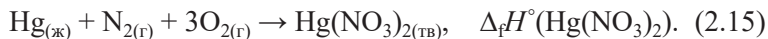
Глицин. Глицин — простейшая аминокислота, молекулы которой состоят из атомов углерода, азота, водорода и кислорода.

Соответственно, реакция образования из простых веществ должна содержать в левой части простые вещества, соответствующие этим элементам и устойчивые при давлении в 1 бар и температуре 298 К, т. е. графит (а не алмаз или фуллерен), диазот, диводород и диоксиген.



Стоит также обратить внимание, что в правой части уравнения представлена именно одна формульная единица (1 моль) вещества, несмотря на дробные стехиометрические коэффициенты реагентов.

Нитрат ртути (II). Элементный состав нитрата ртути представлен тремя элементами — ртутью, азотом и кислородом. Реакция образования должна быть составлена из соответствующих простых веществ. Ртуть — типичный металл, однако в стандартных условиях при температуре 298 К она находится в жидком агрегатном состоянии, поэтому и в уравнении реакции образования фигурирует именно жидкая ртуть:



Выбор в качестве общего для всех соединений пространства простых веществ приводит также и к тому, что стандартные энтальпии образования самих простых веществ, очевидно, будут равны нулю. Действительно, для каждого простого вещества, устойчивого в стандартных условиях при 298 К, можно записать реакцию образования из простых веществ, но эта реакция всегда будет превращать вещество «само в себя», т. е. не будет относиться ни к какому реальному или формальному процессу:



Это, однако, справедливо только для простых веществ именно в своих устойчивых (в стандартных условиях при 298 К) модификациях. Для других полиморфных модификаций стандартные

энтальпии образования не будут равны нулю. Так, например, алмаз и озон имеют тот же качественный элементный состав, что и графит и диоксигород, т. е. реакции их образования из простых веществ будут содержать в левой части те же самые вещества, что и в реакциях (2.16) и (2.17), однако эти реакции уже не будут переводить вещество «само в себя» и, следовательно, иметь ненулевые тепловые эффекты:



Введение общего пространства простых веществ для всего многообразия сложных химических соединений позволяет использовать стандартную энтальпию образования химического соединения как его термодинамическую характеристику (фундаментальную и достаточно важную практически) и применять ее для вычисления тепловых эффектов произвольной химической реакции. В этом состоит суть *первого следствия из закона Гесса*: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Алгебраически это следствие можно записать следующим образом:

$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ} = \sum_j \nu_j \Delta_{\text{f}}H_j^{\circ} - \sum_i \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^{\circ}, \quad (2.20)$$

где индекс j относится к продуктам реакции, а индекс i — к реагентам. Стоит обратить особое внимание на то, что стандартные энтальпии образования, суммируемые в уравнении (2.20), являются характеристиками *процессов*, химических реакций, причем вполне конкретных. Изобарно-изотермический тепловой эффект реакции же по своей сути есть величина, которую формально можно определить через энтальпии отдельных участников, т. е. так же, как в уравнении (2.3):

$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ} = \sum_j \nu_j H_j^{\circ} - \sum_i \nu_i H_i^{\circ}. \quad (2.21)$$

При этом величины, входящие в уравнение (2.21), являются не характеристиками процессов, а непосредственно

энтальпиями — экстенсивными свойствами веществ как термодинамических подсистем, имеющими физический смысл энергии как таковой. Уравнение (2.21) фактически выражает суть и смысл теплового эффекта реакции (точнее, изменения энтальпии в процессе химической реакции), но является бесполезным с точки зрения практического вычисления тепловых эффектов. Уравнение (2.20), наоборот, не является определением теплового эффекта реакции, но представляет собой практически важное (для расчетов) следствие из закона Гесса.

2.4. Расчет тепловых эффектов химических реакций путем комбинирования химических уравнений

Для расчета теплового эффекта произвольной химической реакции можно использовать достаточно наглядный и удобный прием, также основанный на его независимости от пути процесса. Данный прием заключается в том, что термохимические уравнения (уравнения химических реакций и их тепловые эффекты) можно складывать и вычитать, умножать и делить на целые и дробные числа, т. е. оперировать ими как алгебраическими уравнениями. Иными словами, уравнение произвольной химической реакции (с неизвестным тепловым эффектом) можно представить в виде линейной комбинации ряда других химических уравнений (с известными тепловыми эффектами), при этом тепловой эффект данной реакции будет также представлять собой линейную комбинацию тепловых эффектов отдельных суммируемых реакций с теми же коэффициентами разложения. Приведем несколько примеров таких вычислений.

Пример 1. Тепловой эффект реакции неполного окисления графита (до оксида углерода (II)) можно вычислить, если известен тепловой эффект полного сгорания графита, а также тепловой эффект окисления оксида углерода (II) до оксида углерода (IV). Выражение для вычисления нетрудно получить путем комбинирования соответствующих уравнений реакций:

$\times 1$	$C_{(гp)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)},$	$\Delta_r H_1^\circ,$
$\times (-1)$	$CO_{(г)} + 0,5O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)},$	$\Delta_r H_2^\circ,$
	$C_{(гp)} + 0,5O_{2(г)} \rightarrow CO_{(г)},$	$\Delta_r H_3^\circ.$

Уравнение реакции интересующего процесса можно получить путем вычитания второго уравнения из первого. Соответственно, тепловой эффект этого процесса ($\Delta_r H_3^\circ$) можно представить в виде такой же линейной комбинации тепловых эффектов $\Delta_r H_1^\circ$ и $\Delta_r H_2^\circ$:

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ. \quad (2.22)$$

Пример 2. Получить выражение для стандартной энтальпии образования сульфата цинка через тепловые эффекты заданных реакций.

$\times (-1)$	$ZnS_{(тв)} \rightarrow Zn_{(тв)} + S_{(ромб)},$	$\Delta_r H_1^\circ,$
$\times (0,5)$	$2ZnS_{(тв)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2ZnO_{(тв)} + 2SO_{2(г)},$	$\Delta_r H_2^\circ,$
$\times (0,5)$	$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2SO_{3(г)},$	$\Delta_r H_3^\circ,$
$\times (-1)$	$ZnSO_{4(тв)} \rightarrow ZnO_{(тв)} + SO_{3(г)},$	$\Delta_r H_4^\circ,$
	$Zn_{(тв)} + S_{(ромб)} + 2O_{2(г)} \rightarrow ZnSO_{4(тв)},$	$\Delta_r H_{ZnSO_4}^\circ.$

Понятие стандартной энтальпии образования однозначно задает химическую реакцию и набор ее участников (простых веществ). В данном случае совершенно понятно, что левая часть уравнения искомого процесса образования сульфата цинка должна содержать металлический цинк, ромбическую серу и диоксигород (устойчивые модификации в стандартных условиях при 298 К). Далее необходимо подобрать для каждой химической реакции такие коэффициенты, чтобы линейная комбинация уравнений исходных процессов соответствовала искомой реакции образования сульфата цинка из простых веществ. Данные коэффициенты представлены выше. Соответственно, эти же коэффициенты являются коэффициентами в представлении теплового эффекта образования $ZnSO_{4(тв)}$ как линейной комбинации тепловых эффектов исходных процессов:

$$\Delta_r H_{ZnSO_4}^\circ = -\Delta_r H_1^\circ + 0,5\Delta_r H_2^\circ + 0,5\Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_4^\circ. \quad (2.23)$$

2.5. Расчет тепловых эффектов химических реакций по теплотам сгорания участников реакции

Другой практически важной и удобной для расчета экспериментальной величиной является **стандартный тепловой эффект сгорания**, или же просто **теплота сгорания**. Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции полного окисления 1 моль данного вещества чистым кислородом. Как правило, полное окисление происходит до высших оксидов химических элементов, входящих в состав вещества. Исключение составляет азот, для которого типичным образующимся при сгорании продуктом является свободный азот $N_{2(r)}$, и некоторые другие элементы, для которых высшие оксиды менее устойчивы, чем иные формы существования. Обозначают теплоту сгорания как $\Delta_c H^\circ$, где индекс «с» (от англ. *combustion*) обозначает, что речь идет именно о реакции сгорания.

Как и стандартные энтальпии образования, теплоты сгорания представляют собой тепловые эффекты однозначно построенных единообразных реакций и также могут быть использованы в качестве термохимической характеристики соединения. Нетрудно показать, что для теплот сгорания можно вывести **второе следствие из закона Гесса**: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов. Это следствие можно выразить в виде:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_i^\circ - \sum_j \nu_j \Delta_c H_j^\circ, \quad (2.24)$$

где индекс j относится к продуктам реакции, а индекс i — к реагентам. Наибольшее применение тепловые эффекты сгорания (как экспериментальные термодинамические характеристики веществ) находят в области термохимии органических соединений, поскольку последние значительно легче сгорают, а продукты их сгорания имеют более понятный и однозначный состав (в силу того, что органические соединения составлены, как правило, из весьма ограниченного набора элементов).

2.6. Оценка энергии химической связи

Независимость тепловых эффектов от пути процесса и, как следствие, возможность находить тепловые эффекты неизвестных процессов (в том числе тех, провести которые либо сложно, либо невозможно чисто технически) позволяет рассчитывать на основе термохимических данных веществ такие важные фундаментальные молекулярные характеристики, как энергии химических связей в молекулах. *Энергия (энтальпия) химической связи* — это количество энергии (энтальпии), поглощаемое при разрыве химической связи между двумя атомами.

Важно при этом отметить, что понимается под разрывом химической (и не только) связи. С точки зрения термодинамики и термохимии значение имеют только начальное и конечное состояния системы. Начальным состоянием системы является состояние, в котором атомы (или частицы) связаны, а конечным — состояние, в котором атомы (или частицы) не связаны и не взаимодействуют друг с другом, т. е. разведены друг относительно друга на бесконечно большое (в идеале) расстояние.

Разрыв химической связи и расчет величины энергии связи можно рассмотреть на примере метана CH_4 . Одна молекула метана содержит 4 совершенно эквивалентных связи C–H. В качестве начального состояния системы можно выбрать стандартное состояние метана — газ, состоящий из молекул метана (т. е. в котором все атомы водорода химически связаны с соответствующими атомами углерода). В качестве конечного же — разреженный газ, состоящий из изолированных атомов водорода и углерода (т. е. состояние, в котором вообще все химические связи разрушены). Такой процесс можно формально описать в виде следующей реакции диссоциации метана на атомы:

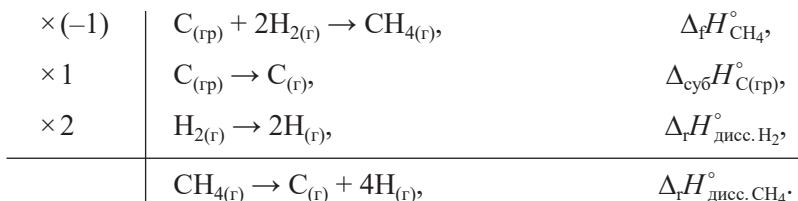


Если рассматривать все фигурирующие в данном процессе газы как идеальные (т. е. состоящие из невзаимодействующих частиц), то изменение энтальпии будет обусловлено только разрывом всех химических связей. С учетом того, что (как уже было сказано выше)

1 молекула метана содержит 4 эквивалентных связи С–Н, можно сказать, что тепловой эффект диссоциации 1 моль метана соответствует разрыву 4 моль связей С–Н. Тогда для разрыва 1 моль связи необходимо затратить энергию, равную $E_{\text{С-Н}}$ (в некотором смысле это будет лишь приближением):

$$E_{\text{С-Н}} = \frac{\Delta_{\text{г}} H^{\circ}_{\text{дисс. CH}_4}}{4}. \quad (2.26)$$

Таким образом, расчет энергии связи С–Н можно свести к нахождению величины $\Delta_{\text{г}} H^{\circ}_{\text{дисс. CH}_4}$ по закону Гесса. Для этого необходимо подобрать процессы с известными тепловыми эффектами, линейной комбинацией которых можно было бы получить реакцию (2.25) и соответствующий тепловой эффект. В качестве таких реакций можно предложить реакцию образования метана из простых веществ, реакцию сублимации графита (образования газообразного углерода) и реакцию диссоциации (атомизации) водорода. Путем линейной комбинации этих уравнений нетрудно получить уравнение искомой реакции диссоциации метана на атомы:



Соответственно, средняя энергия связи С–Н в молекуле метана может быть рассчитана с использованием табличных данных таким образом:

$$E_{\text{С-Н}} = \frac{\Delta_{\text{г}} H^{\circ}_{\text{дисс. CH}_4}}{4} = \frac{-\Delta_{\text{г}} H^{\circ}_{\text{CH}_4} + \Delta_{\text{суб}} H^{\circ}_{\text{C}(\text{гp})} + 2 \cdot \Delta_{\text{г}} H^{\circ}_{\text{дисс. H}_2}}{4}. \quad (2.27)$$

Центральным местом в расчете энергии любой связи является нахождение и построение такого процесса, который бы характеризовал именно данную связь (или совокупность связей, или, в широком смысле, взаимодействий вообще), интересующую нас. Если, например, объектом исследовательского интереса является совокупность

межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в молекулярном кристалле, то на роль процесса, ее характеризующего, подходит энтальпия сублимации кристалла. Процесс сублимации, например, йода, можно выразить так:



В своем начальном состоянии система представляет собой молекулы йода, упакованные в кристаллическую решетку, т. е. связанные между собой некоторыми межмолекулярными силами. В конечном же состоянии молекулы йода находятся в виде газа, т. е. межмолекулярные силы отсутствуют (если рассматривать достаточно разреженный газ или приближение идеального газа). Вся разница в энергиях между этими состояниями обусловлена только исчезновением этих межмолекулярных взаимодействий (химическая идентичность самих молекул йода при этом никак нарушена не была). Соответственно, разница в энергиях (энтальпиях), т. е. тепловой эффект этого процесса, $\Delta_{\text{суб}} H_{I_2}^{\circ}$, характеризует именно энергию межмолекулярных взаимодействий в кристалле йода.

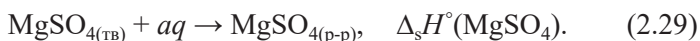
В заключение необходимо отметить, что при составлении таблиц средних стандартных энтальпий (энергий) связи предполагалось, что стандартные энтальпии связи одинаковы для различных молекул, что, вообще говоря, не так.

2.7. Реакции в растворах

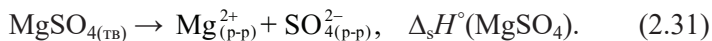
Состояние вещества, являющегося компонентом раствора, достаточно специфическое, оно в значительной мере отличается от состояния чистого вещества. В особенности это касается растворов в конденсированной фазе, т. е. жидких и твердых растворов. Так, ион металла — например, Na^+ , — входящий в кристаллическую решетку своей соли — например, NaCl , — и ион того же металла, входящий в водный раствор этой соли, находятся в двух совершенно различных состояниях. В первом случае ион Na^+ находится в непосредственном окружении противоионов Cl^- и является химически связанным с ними. Во втором же он представляет собой

гидратированный ион, т. е. существует прежде всего в некоторой гидратной оболочке, в окружении молекул воды (формирующих несколько координационных сфер) и связан с противоионами СГ опосредованно, электростатически, через эту гидратную оболочку. То же можно сказать и о всей соли в целом: NaCl в виде кристаллов, в виде жидкого расплава и в виде водного раствора — это три совершенно различных состояния одного и того же вещества.

В термохимии процесс образования раствора описывают прежде всего величиной, называемой теплотой растворения. **Теплота растворения** представляет собой то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моль вещества в растворе определенной концентрации, и обозначается как $\Delta_s H$, где индекс «s» (от англ. *solution*) обозначает принадлежность величины к процессу растворения. Теплота растворения зависит от концентрации образующегося раствора. Однако если речь идет о процессе растворения в бесконечно большом количестве растворителя (т. е. об образовании бесконечно разбавленного раствора), то в таком случае говорят о **стандартной теплоте растворения**, обозначаемой как $\Delta_s H^\circ$. Для такого процесса можно формально записать некоторое химическое уравнение, на примере растворения сульфата магния в бесконечно большом количестве воды оно будет выглядеть так:



Зачастую при записи процессов растворения вообще не добавляют в уравнение растворитель в явном виде (в нашем примере — *aq*). Так, для данного процесса можно записать еще по крайней мере два альтернативных и равноценных уравнения, имеющих абсолютно такой же смысл:



Запись последнего уравнения подразумевает, что рассматриваемое соединение не только растворяется в описываемом растворителе, но еще и диссоциирует в растворе на обозначенные ионы. Хотя для большинства солей в водном растворе электролитическая

диссоциация действительно имеет место, нужно помнить, что в общем случае это может быть не так, поэтому необходимо знать, в каком состоянии находится вещество в растворе (если, конечно, это является важным для решаемой задачи).

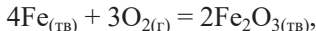
Для реакций, в которых участниками являются компоненты раствора (неважно, идет ли речь о самих веществах или ионах), справедливы все те же закономерности и подходы к расчету термохимических величин, что были описаны ранее. Единственным моментом, на котором следует сделать акцент, является тот факт, что в термохимии растворов стандартная энтальпия образования ионов водорода H^+ в водном растворе при 298 К принята за ноль ($\Delta_f H^\circ (H_{(r-p)}^+) = 0$). Энтальпии же образования других ионов в водных растворах можно вычислить по следствию из закона Гесса на основе экспериментальных значений теплот растворения солей и данного факта.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

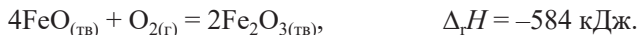
1. Дайте определение теплового эффекта реакции. Охарактеризуйте эндотермический, экзотермический эффекты. Что значит тепловой эффект реакции образования, сгорания вещества?
2. Сформулируйте эмпирический закон Гесса. Покажите, что он является следствием первого начала термодинамики.
3. Выведите следствия закона Гесса, применяемые для практических расчетов тепловых эффектов реакций, с использованием теплот образования и сгорания веществ.
4. Что такое стандартные условия? Для чего они введены?
5. Как соотносятся тепловые эффекты реакции, проведенной при постоянном объеме и постоянном давлении? Может ли тепловой эффект при постоянном давлении равняться тепловому эффекту при постоянном объеме?

ЗАДАЧИ

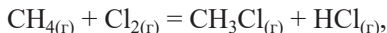
1. Рассчитайте тепловой эффект реакции



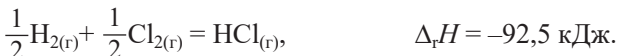
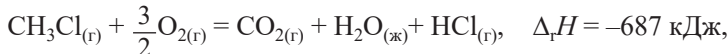
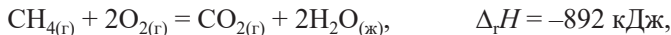
если при этой же температуре известны тепловые эффекты следующих реакций:



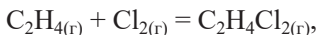
2. Рассчитайте тепловой эффект реакции



если при этой же температуре известны тепловые эффекты следующих реакций:



3. Рассчитайте разницу между тепловыми эффектами реакции



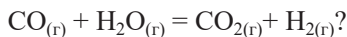
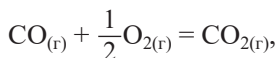
проведенной при постоянном давлении и при постоянном объеме при температуре 298 К. Какова будет эта разница при температуре 500 К?

4. Тепловой эффект реакции

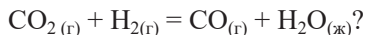


протекающей в открытом сосуде при температуре 400 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па, составляет 89,03 кДж. Как будет отличаться от этого значения тепловой эффект, если реакцию проводить при той же температуре, но в закрытом сосуде?

5. Будут ли отличаться (если да, то вычислить, насколько) тепловые эффекты при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$ ($T = 298 \text{ К}$) следующих реакций:



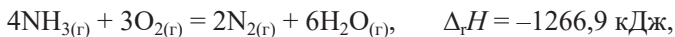
6. Будут ли отличаться (если да, то вычислить, насколько) тепловые эффекты при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$ ($T = 298 \text{ K}$) реакции



7. Рассчитайте теплоту образования жидкого сероуглерода по следующим данным:

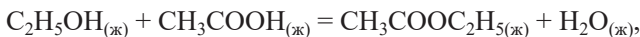


8. Рассчитайте теплоту образования газообразного аммиака на основании следующих данных:



9. Стандартные теплоты образования $\text{MgO}_{(\text{тв})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$ соответственно равны $-601,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-393,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Теплота реакции разложения MgCO_3 на MgO и CO_2 равна $100,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя эти данные, найдите теплоту образования MgCO_3 .

10. Определите тепловой эффект реакции



если теплоты сгорания соответственно равны:

$$\Delta_{\text{с}}H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -1366,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_{\text{с}}H(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) = -871,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

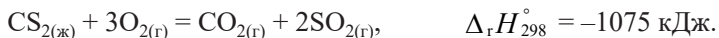
$$\Delta_{\text{с}}H(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}) = -2554,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

11. Вычислите стандартную теплоту образования бензола C_6H_6 , если стандартная теплота его сгорания равна $-3301,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а стандартные теплоты образования CO_2 и жидкой воды соответственно равны $-393,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

12. При сжигании графита образовался оксид углерода (IV) массой 8,86 г и в результате выделилось 79,2 кДж тепла. Вычислите теплоту образования CO_2 .

13. Навеску гидразина N_2H_4 массой 1,5 г сожгли в калориметрической бомбе. Температура калориметра при этом повысилась на 5,85 К. Какова молярная теплота сгорания гидразина в условиях опыта, если теплоемкость прибора равна $8,837 \text{ кДж} \cdot \text{K}^{-1}$?

14. Определите стандартную теплоту образования сероуглерода CS_2 , если известно, что

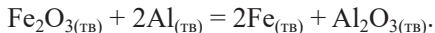


Данные по теплоте сгорания углерода и теплоте сгорания серы возьмите в справочнике.

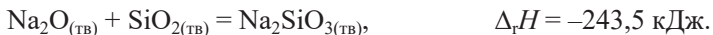
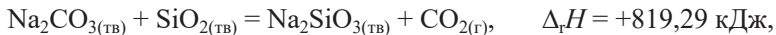
15. При взаимодействии 5 г металлического натрия с водой при стандартных условиях выделяется 40,25 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту образования Na_2O , если стандартная теплота образования воды равна $-285,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

16. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,3 кДж теплоты. Определите стандартную теплоту образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Данные по теплоте образования воды, карбида кальция и ацетилена возьмите в справочнике.

17. Используя справочные данные, определите, какое количество теплоты выделится (поглотится) при восстановлении 80 г оксида железа (III) по реакции



18. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы разложить 200 г Na_2CO_3 до оксида натрия и диоксида углерода, если тепловые эффекты реакций равны:



19. Рассчитайте $\Delta_r H_{298}^\circ$ реакции образования одного моля ZnSO_4 из ZnS и кислорода по следующим данным:



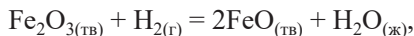
20. Найдите теплоту сгорания алмаза, если стандартная теплота сгорания графита равна $-393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а теплота фазового перехода графита в алмаз равна $1,88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

21. Теплота образования хлорида сурьмы (III) равна $-383,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а реакция взаимодействия SbCl_3 с хлором протекает по уравнению

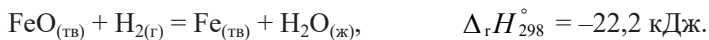
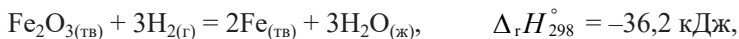


Вычислите теплоту образования пентахлорида сурьмы.

22. Рассчитайте тепловой эффект реакции



если известны тепловые эффекты следующих реакций:



23. Вычислите теплоты гидратации при переводе безводного сульфита натрия в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если теплоты растворения безводного и семиводного сульфитов натрия соответственно равны $-11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $+47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

24. Теплота растворения CuSO_4 составляет $-66,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а теплота гидратации при переводе CuSO_4 в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна $-78,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

25. Теплоты растворения MgSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны: $-84,85$; $-55,64$ и $+15,90 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова теплота гидратации при переходе:

а) MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

б) MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

в) $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

26. Вычислите теплоту перехода графита в алмаз, если при образовании моля CO_2 из графита выделяется $393,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при образовании моля CO_2 из алмаза выделяется $395,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27. Теплоты образования воды жидкой и водяного пара соответственно равны: $-285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-241,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте теплоту испарения воды при 25°C .

Глава 3

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Основные понятия и определения

В начале первой главы было оговорено, что неизменность во времени и однозначная определенность параметров термодинамической системы соответствуют состоянию равновесия в системе. Любое же изменение термодинамических параметров (т. е. состояния системы) так или иначе соответствует протеканию в системе некоторого процесса. Можно подумать, что состояние равновесия и процесс являются понятиями, однозначно противопоставленными друг другу: параметры системы либо изменяются, либо нет.

Однако это не совсем так. Все термодинамические процессы можно поделить на две категории: обратимые и необратимые. **Обратимым процессом** называют такой процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд (бесконечно прилегающих друг к другу) состояний равновесия и в каждый момент времени существует возможность возврата системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное, притом таким образом, чтобы в окружающей среде не осталось никаких изменений. Необратимым считается всякий процесс, не являющийся обратимым и, соответственно, не обладающий этими свойствами.

Достаточно наглядно показать различие между обратимым и необратимым процессами можно на примере изотермического расширения газа, находящегося изначально в состоянии равновесия в цилиндре с поршнем под некоторым внешним давлением P . Рассмотрим два случая.

В первом случае внешнее давление, уравнивающее давление газа, создается массивом бесконечно малых песчинок (каждая имеет бесконечно малую массу dm), давящих на поршень (рис. 3.1, *a*). Удаление одной такой песчинки с поверхности поршня приведет к уменьшению силы, действующей на него, на бесконечно малую величину $dF = dm \cdot g$ (g — ускорение свободного

падения) и соответствующему уменьшению давления на величину $dP = \frac{1}{S} \cdot dm \cdot g$ (где S — площадь поршня). Давление газа внутри цилиндра окажется, таким образом, больше внешнего давления на величину dP , т. е. возникнет бесконечно малое нарушение равновесия сил. Это, в свою очередь, приведет к расширению газа на бесконечно малую величину объема dV и наступлению нового состояния равновесия. Важно понимать, что «старое» и «новое» состояния равновесия при таком переходе примыкают бесконечно близко друг к другу, поскольку параметры системы отличаются в этих состояниях на бесконечно малую величину. Процесс расширения до какого-либо конечного объема будет состоять из последовательности таких элементарных расширений, каждое из которых возникает вследствие бесконечно малого воздействия на систему и установления в каждый момент процесса состояния равновесия. Путь процесса такого расширения, следовательно, можно описать всем множеством точек, удовлетворяющих уравнению состояния газа (равновесных состояний), т. е. непрерывной изотермой (рис. 3.1, б). При этом понятно, что при проведении как прямого процесса (расширения), так и обратного (сжатия) система будет проходить через одни и те же (вполне определенные) промежуточные состояния, состояния равновесия. Описанный процесс расширения является термодинамически обратимым.

Во втором случае можно представить, что эквивалентное давление на поршень создается совокупностью грузов конечной массы m (рис. 3.2, а). Удаление одного такого груза является не бесконечно малым воздействием на систему, а вполне конечным, приводящим к резкому уменьшению внешнего давления на величину ΔP . Хотя такое воздействие также приведет к расширению газа и установлению нового состояния равновесия (соответствующего давлению газа $P - \Delta P$), «старое» и «новое» состояния равновесия в данном случае не будут являться бесконечно близко примыкающими друг к другу (рис. 3.2, б). Более того, параметры системы в промежуточных неравновесных состояниях (имеющих место, пока не установилось «новое» состояние равновесия) вообще однозначно не определены.

Потому и путь процесса (с точки зрения классической равновесной термодинамики) определяется дискретной (не непрерывной) последовательностью отдельных состояний равновесия (точки на рис. 3.2, б), достигаемых в результате отдельных конечных воздействий на систему. Такой процесс будет являться термодинамически необратимым.

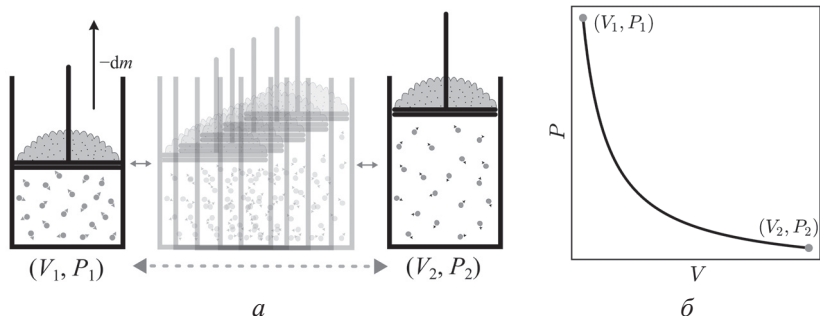


Рис. 3.1. Схематическое изображение обратимого изотермического расширения газа в поршне от объема V_1 до объема V_2 через последовательность промежуточных состояний равновесия (а); изотерма идеального газа (б)

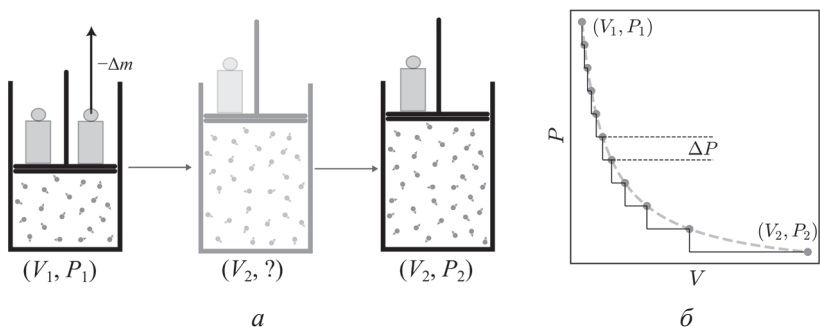


Рис. 3.2. Схематическое изображение необратимого изотермического расширения газа в поршне от объема V_1 до объема V_2 через неравновесные состояния с неопределенными параметрами системы (а); равновесные состояния газа в процессе необратимого изотермического расширения (точки) при последовательном уменьшении внешнего давления на одинаковую величину ΔP (б)

Важно также понимать и то, что при проведении необратимого процесса в обратном направлении (в рассматриваемом примере — при сжатии газа путем такого же дискретного увеличения давления на величину ΔP) система не будет проходить через те же промежуточные состояния, через которые она проходила в прямом процессе. В обратимом процессе всякое промежуточное состояние является равновесным с однозначно определенными параметрами системы. В необратимом процессе это не так: промежуточные состояния, возникающие, например, при необратимом расширении, не могут совпадать с промежуточными состояниями при необратимом сжатии.

В качестве иллюстрации можно представить следующую картину. В первые моменты необратимого расширения газа при резком уменьшении внешнего давления (в промежуточных состояниях между равновесными) плотность газа будет неодинаковой в верхней и нижней частях цилиндра с поршнем: в верхней части сосуда газ будет более разрежен, чем в нижней¹. Поскольку движение на поршень передается, очевидно, прежде всего частицами, непосредственно толкающими поршень, то и изменяются характеристики движения (скорость, среднее число соударений) частиц прежде всего той подсистемы газа, которая находится в непосредственном контакте с поршнем. Здесь важно даже не столько то, что эта неравномерность распределения микропараметров частиц в объеме сосуда приводит к неопределенности макроскопических параметров газа в целом, сколько то, что достичь того же промежуточного состояния (разреженности газа в верхней части сосуда) при необратимом сжатии газа невозможно. По крайней мере, интуитивно понятно, что сжатие газа в поршне при резком увеличении давления будет приводить прежде всего к сжатию материи в верхней части сосуда, а не нижней. То есть промежуточные состояния газа при необратимом расширении и сжатии принципиально не могут совпасть. Эта особенность также является важным отличием обратимого и необратимого процессов.

¹ Схематически эта неоднородность изображена на рис. 3.2, *а* для промежуточного состояния.

Также крайне важным для введения и последующего рассмотрения аналитического вида второго начала термодинамики является соотношение величин работы обратимого и необратимого процессов: работа обратимого процесса всегда более положительна:

$$W_{\text{обр}} > W_{\text{необр}}. \quad (3.1)$$

Иными словами, если система совершает работу ($W > 0$), то в обратимом процессе она совершает максимально возможную работу. Если же работа совершается над системой ($W < 0$), то в обратимом процессе необходимо совершить меньшую (по абсолютной величине) работу, чем в необратимом. То есть обратимый процесс с точки зрения работы является наиболее выгодным процессом.

Это различие нетрудно продемонстрировать на том же примере расширения газа в цилиндре с поршнем. В обратимом процессе общая работа расширения складывается из предельной суммы (т. е. интеграла) элементарных работ ($\delta W = PdV$) на каждом бесконечно малом шаге процесса расширения. На каждом шаге процесса, в каждый момент времени в системе достигается состояние равновесия (в том числе равенство давления газа внешнему давлению, $P_{\text{вн}}$), а работа расширения, таким образом, вычисляется как $W_{\text{обр}} = \int P_{\text{вн}} dV$. Графически величине этой работы соответствует площадь под изотермой в координатной сетке P – V (рис. 3.3, а). В необратимом же процессе работа расширения на каждом участке процесса (при конечном уменьшении давления от P_i до $P_i - \Delta P$) совершается против постоянного внешнего давления $P_i - \Delta P$. В таком случае работа расширения на отдельном участке необратимого процесса будет равна: $W_{\text{необр.}i} = (P_i - \Delta P) \cdot \Delta V_i$. Графически этой величине соответствует площадь прямоугольника, ограниченного сверху величиной давления $P_i - \Delta P$ (рис. 3.3, б). Очевидно, что площадь такого прямоугольника будет меньше площади под криволинейной трапецией изотермы на том же отрезке изменения объема (ΔV_i).

Строго говоря, обратимый процесс является модельным и фактически нереализуемым, предельным случаем: в реальной практике всякое воздействие на систему будет конечным по величине.

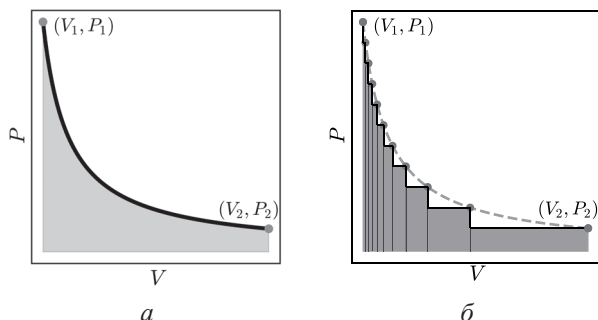


Рис.3.3. Сопоставление работы расширения газа (площади под графиком процесса в координатной сетке $P—V$) в обратимом (а) и необратимом (б) процессах

Все реальные процессы (даже приближенные к обратимым) являются так или иначе необратимыми. Последние, в свою очередь, можно разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. **Самопроизвольными** называют процессы, протекание которых не требует оказания на систему внешнего воздействия, они протекают, если система предоставлена самой себе. Всякий самопроизвольный процесс протекает в направлении состояния равновесия и заканчивается его достижением, при этом в состоянии равновесия система остается сколь угодно длительное время. **Несамопроизвольными** называют те процессы, для протекания которых необходим подвод энергии к системе из окружающей среды. Если в самопроизвольном процессе система приближается к состоянию равновесия и в результате достигает его, то в несамопроизвольном процессе система удаляется от состояния равновесия.

3.2. Формулировки второго начала термодинамики

Как уже было подчеркнуто ранее в § 1.4, первое начало термодинамики (в любой его формулировке) есть суть выражение закона сохранения энергии термодинамических систем, принципа неуничтожимости движения. Однако несмотря на свою

фундаментальность, первое начало термодинамики является недостаточным для описания процессов, происходящих в термодинамических системах. Так, с точки зрения первого начала упорядоченное и неупорядоченное движение (соответственно, и работа, и теплота) абсолютно эквивалентны друг другу и могут полностью переходить друг в друга. Переход теплоты от холодного тела к горячему абсолютно эквивалентен переходу от горячего к холодному и не противоречит первому началу термодинамики (но противоречит многовековым наблюдениям). Иначе говоря, первое начало термодинамики устанавливает количественную взаимосвязь между энергией термодинамических систем и энергетическими характеристиками протекающих процессов, постулирует существование энергетического баланса между термодинамической системой и окружающей средой, однако не дает никакой информации ни о направленности самопроизвольных процессов в термодинамических системах, ни о глубине их протекания. Направленность и глубину протекания самопроизвольных процессов (в том или ином виде) постулирует другой закон, именуемый **вторым началом термодинамики**. Как и в случае первого начала, существует несколько эквивалентных его формулировок:

— тепло самопроизвольно может переходить только от горячего тела к холодному, но не наоборот (постулат Клаузиуса);

— теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы (постулат Томсона);

— невозможен вечный двигатель второго рода, т. е. периодически работающая тепловая машина, которая производит работу только за счет поглощения тепла от одного теплового резервуара, не совершая при этом других изменений состояния системы;

— существует некоторая функция — энтропия (S), изменение которой выражает направленность самопроизвольного процесса в системе и является критерием достижения состояния равновесия.

Хотя все приведенные формулировки второго начала термодинамики являются полностью эквивалентными (от одной можно так или иначе перейти к другой), наибольшее внимание стоит уделить последней, поскольку именно она приводит к строгой математической

(аналитической) формулировке второго начала термодинамики как критерия направленности процессов. Однако для того, чтобы прийти к утверждению о существовании некоторой функции, называемой энтропией, необходимо провести анализ работы тепловой машины, в основе которой лежит так называемый цикл Карно.

Тепловая машина представляет собой устройство, совершающее работу в ходе циклического теплообмена между рабочим телом и тепловыми резервуарами. Всякая тепловая машина (схематическое изображение представлено на рис. 3.4, а) состоит из трех элементов: нагревателя (тепловой резервуар, имеющий постоянную высокую температуру), рабочего тела и холодильника (тепловой резервуар, имеющий постоянную низкую температуру). Механическая работа совершается непосредственно рабочим телом машины, а конкретная ее величина зависит от того, какой именно циклический процесс реализуется в тепловой машине. Существует множество циклических процессов различного типа (Дизеля, Стирлинга, Отто и т. д.), состоящих из различных частных процессов. Однако особое место в термодинамике занимает цикл Карно, изображение которого в координатной сетке P – V представлено на рис. 3.4, б).

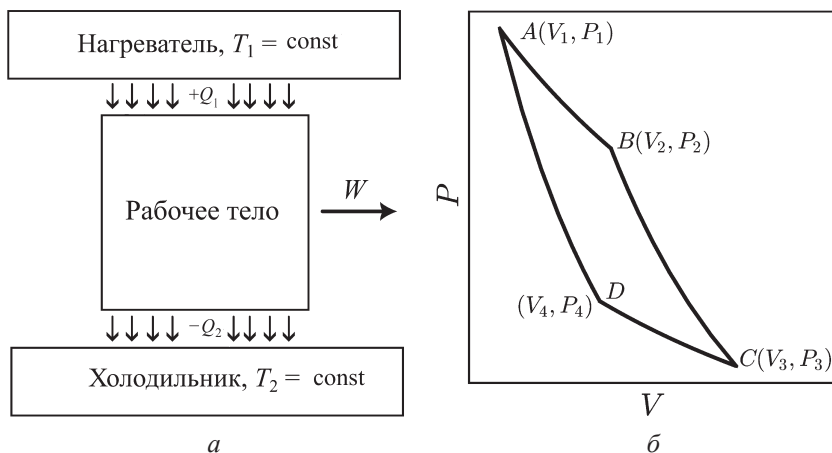


Рис. 3.4. Схематическое изображение тепловой машины (а); изображение обратимого цикла Карно (б)

Цикл Карно представляет собой последовательность из четырех обратимых процессов: изотермического расширения рабочего тела при температуре нагревателя T_1 (изотерма AB на рис. 3.4, б), адиабатического расширения рабочего тела с охлаждением до температуры холодильника T_2 (участок BC), изотермического сжатия при температуре холодильника (изотерма CD) и адиабатического сжатия с нагревом до исходной температуры нагревателя (участок DA). Данный цикл занимает особое место в термодинамике, поскольку является фактически наиболее эффективным термодинамическим циклом. Оценить эффективность любой тепловой машины можно при помощи так называемого коэффициента полезного действия (КПД), η , определяемого как отношение совершаемой машиной механической работы W к получаемой для совершения этой работы теплоте $Q_{\text{пол}}$:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{пол}}}. \quad (3.2)$$

Рассчитаем коэффициент полезного действия для тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно и имеющей в качестве рабочего тела 1 моль идеального газа. Для этого необходимо прежде всего рассчитать величину работы, совершаемой тепловой машиной. Понятно, что суммарная работа цикла будет складываться из величин работы, совершенной на каждом отдельном его участке. То есть в данном случае

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}. \quad (3.3)$$

Рассчитаем совершенное количество работы на каждом участке процесса. На участке AB происходит изотермическое расширение газа от объема V_1 до объема V_2 . Поскольку в качестве рабочего тела рассматривается идеальный газ, его внутренняя энергия на данном участке остается постоянной. Следовательно, $dU = 0$, и согласно первому началу термодинамики:

$$Q_{AB} = W_{AB} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.4)$$

На участке BC происходит адиабатическое расширение газа от объема V_2 до объема V_3 , при этом происходит охлаждение газа от температуры нагревателя T_1 до температуры холодильника T_2 . Теплота такого процесса $Q_{BC} = 0$, а работа на участке (с учетом независимости внутренней энергии идеального газа от его объема и температурной независимости теплоемкости) вычисляется таким образом:

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = -C_V (T_2 - T_1). \quad (3.5)$$

На участке CD далее происходит изотермическое сжатие газа от объема V_3 до объема V_4 при температуре холодильника T_2 . Аналогично участку AB теплота данного процесса равна работе на данном участке:

$$Q_{CD} = W_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (3.6)$$

Наконец, на участке DA цикл завершается адиабатическим сжатием рабочего тела до исходного объема V_1 с сопутствующим нагревом до начальной температуры (температуры нагревателя T_1). Аналогично процессу на участке BC работа на участке DA будет равна:

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = -\int_{T_2}^{T_1} C_V dT = -C_V (T_1 - T_2). \quad (3.7)$$

Работа всего цикла, таким образом, может быть найдена следующим образом:

$$\begin{aligned} W &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - C_V (T_2 - T_1) + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} - C_V (T_1 - T_2), \\ W &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Используя одну из форм уравнения адиабаты (уравнение (1.59)), нетрудно показать, что для адиабатических процессов BC и DA соответственно справедливы следующие соотношения:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad (3.9)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (3.10)$$

Разделив первое уравнение на второе и возведя левую и правую части в степень $(\gamma - 1)^{-1}$, можно прийти к следующему равенству:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.11)$$

Количество теплоты, подведенной к рабочему телу для совершения работы расширения, очевидно, равно Q_{AB} . Тогда, с учетом найденной величины работы цикла (уравнение (3.8)) и соотношения (3.11), коэффициент полезного действия тепловой машины Карно (уравнение (3.2)) можно выразить в виде:

$$\eta = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.12)$$

С другой стороны, с учетом того, что величины работы на адиабатических участках (BC и DA) полностью компенсируют друг друга ($W_{BC} = -W_{DA}$), а на изотермических участках равны теплотам соответствующих процессов ($Q_{AB} = W_{AB}$ и $Q_{CD} = W_{CD}$), уравнение (3.2) можно переписать в виде:

$$\eta = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}}. \quad (3.13)$$

Из данного анализа цикла Карно и полученных соотношений можно сделать несколько важных качественных выводов:

1. Как можно заметить, уравнение (3.12) не содержит ни одной характеристики участвующего в обратимом цикле Карно рабочего тела (газа), а включает только температуру горячего и холодного тепловых резервуаров. Иными словами, эффективность тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела, а является функцией только температур нагревателя и холодильника. Это утверждение носит название **теоремы Карно** (или Карно — Клаузиуса).

2. Даже в предельном, идеальном случае тепловой машины, работающей обратимо, по наиболее эффективному циклу (циклу Карно)² и содержащей в качестве рабочего тела идеальный газ, *невозможно* всю сообщенную машине теплоту перевести в работу. Иными словами, коэффициент полезного действия любой тепловой машины заведомо не будет превышать КПД идеальной тепловой машины Карно (для которой $\eta < 1$). С точки зрения энергетического баланса величина работы, совершаемой двигателем Карно, определяется именно разностью между теплотой, принятой от нагревателя, и теплотой, переданной холодильнику (см. уравнение (3.13)): только часть принятой теплоты (неупорядоченного движения) от горячего резервуара переходит в механическую работу (упорядоченное движение), другая часть остается «неиспользованной» и рассеивается в виде теплоты, передаваемой холодному резервуару. Из этого следует достаточно важное утверждение о принципиальной неэквивалентности теплоты и работы (неупорядоченного и упорядоченного видов движения): всю работу можно перевести в теплоту, но невозможно всю теплоту перевести в работу.

3. Приравняв правые части уравнений (3.12) и (3.13) и совершив алгебраические преобразования, нетрудно получить важное равенство, справедливое для обратимого цикла Карно (для наглядности далее $Q_{AB} = Q_1$, $Q_{CD} = Q_2$):

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (3.14)$$

т. е. сумма так называемых *приведенных теплот* Q/T в обратимом цикле Карно равна нулю. Важным это равенство является потому, что любой произвольный цикл можно представить в виде совокупности сопряженных бесконечно малых обратимых циклов Карно.

² Действительно, в обратимом цикле Карно, в котором задействуется идеальный газ в качестве рабочего тела, на изотермических участках цикла вся теплота полностью (максимально эффективно) переходит в работу, а на адиабатических участках вся работа совершается только за счет внутренней энергии газа (без потери тепла в окружающую среду). Именно поэтому цикл Карно является наиболее эффективным циклом.

Для ряда сопряженных циклов Карно (содержащих суммарно i изотермических участков, на которых совершается теплообмен величиной Q_i при температурах T_i) справедливо уравнение

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (3.15)$$

В предельном же случае разбиения произвольного цикла на бесконечно малые циклы Карно приведенная теплота каждого такого цикла имеет порядок бесконечно малой величины, т. е. равна $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)$. Суммирование конечного числа приведенных теплот переходит при этом в непрерывное суммирование (т. е. интегрирование) бесконечно большого числа бесконечно малых приведенных теплот, однако равенство (3.15) остается справедливым по своей сути. То есть для произвольного цикла, разбитого на бесконечно малые циклы Карно, можно записать:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (3.16)$$

Равенство нулю интеграла в уравнении (3.16), в сущности, выражает то, что в результате произвольного циклического процесса некоторая величина (являющаяся переменной интегрирования) не претерпела никаких изменений. Как уже обсуждалось в § 1.1, из этого следует, что под интегралом в уравнении (3.16) находится полный дифференциал, т. е. бесконечно малое изменение некоторой функции состояния. Данную новую функцию состояния, полный дифференциал которой равен бесконечно малой величине приведенной теплоты $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)$, называют *энтропией* (S). В рамках феноменологической термодинамики энтропию определяют именно через ее бесконечно малое изменение, т. е. полный дифференциал:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.17)$$

Из этого же уравнения видно, что единица измерения энтропии совпадает с единицей измерения теплоемкости — Дж · К⁻¹. Поскольку мы рассматривали только обратимые циклы Карно (составленные

из обратимых процессов), данное равенство справедливо именно для обратимых процессов. Для необратимых процессов ситуация значительно изменится.

В § 3.1 было показано, что работа обратимого процесса максимальна, т. е. работа необратимого процесса всегда меньше работы обратимого (уравнение (3.1)). Из этого факта и первого начала термодинамики (см. уравнение (1.11)) следует, что теплота необратимого процесса также всегда менее положительна (поскольку внутренняя энергия является функцией состояния и величина ее изменения не зависит от того, является ли совершаемый процесс обратимым или нет):

$$\delta Q_{\text{необр}} < \delta Q_{\text{обр}}. \quad (3.18)$$

То же соотношение справедливо и для приведенных теплот обратимого и необратимого процессов. Следовательно, если изменение энтропии равно приведенной теплоте обратимого процесса (а в необратимом процессе приведенная теплота меньше теплоты обратимого), то приведенная теплота необратимого процесса всегда меньше изменения энтропии системы:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (3.19)$$

Полученные выше выражения и представляют собой аналитическую форму второго начала термодинамики. В общем виде обычно приводят такую обобщенную запись (равенство-неравенство Клаузиуса):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.20)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак «больше» — к необратимым.

В изолированной системе (что в данном случае обычно выражается в виде постоянства внутренней энергии и объема системы) неравенство (3.20) приобретает еще более простой вид. Поскольку в изолированной системе отсутствует теплообмен (т. е. $\delta Q = 0$), то

$$(dS)_{U,V} \geq 0. \quad (3.21)$$

Интерпретируют это неравенство следующим образом: всякий самопроизвольный (необратимый) процесс в изолированной системе ведет к возрастанию ее энтропии ($dS > 0$), и по достижении состояния равновесия энтропия достигает максимума ($dS = 0$). Эта формулировка носит название **принципа возрастания энтропии изолированной системы**. Необратимые процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии изолированной системы, самопроизвольно протекать не могут.

Изменение энтропии, таким образом, является формальным критерием направленности самопроизвольных процессов и критерием достижения состояния равновесия. Однако в наиболее простом и удобном для использования виде (принцип возрастания энтропии) это можно применять только для изолированных систем. При использовании неравенства (3.21) для оценки самопроизвольности процессов рассматриваемую систему необходимо изолировать, т. е. учитывать процессы теплообмена с окружающей средой. Это зачастую оказывается неудобным, поэтому в дальнейшем будут введены более подходящие для обычных систем и условий функции, исполняющие роль критериев направленности процессов.

3.3. Физический смысл энтропии

Важно понимать, что введение энтропии в виде уравнения (3.17) в феноменологической термодинамике является достаточно формальным действием. Энтропия, определенная таким образом, представляет собой просто некоторую функцию состояния, бесконечно малое изменение которой (полный дифференциал) соответствует элементарной приведенной теплоте процесса. Интерпретировать и рационализировать этот результат достаточно сложно: такая формулировка энтропии совершенно не раскрывает ее микроскопический, атомно-молекулярный смысл. Для нахождения последнего придется неизбежно воспользоваться аппаратом статистической термодинамики.

Рассмотрим следующий модельный пример. Пусть имеется сосуд с идеальным газом, каждая из N молекул которого может

обладать только тремя возможными и неодинаковыми значениями энергии: E_1 , E_2 , E_3 . Поскольку взаимодействие между частицами отсутствует, энергия одной молекулы определяется только ее собственной энергией (нулевая энергия, будем считать ее одинаковой для всех таких молекул) и кинетической энергией ее движения. Следовательно, существование трех возможных энергетических уровней у молекулы можно представить просто как наличие только трех возможных «скоростей» у молекулы: высокой, средней и низкой.

Скорости и энергии отдельных частиц являются микропараметрами, плохо поддающимися наблюдению. Одним из наблюдаемых параметров является макроскопическая, общая (внутренняя) энергия системы. Попытаемся ответить на вопрос: какая энергия может быть у системы из нашего примера и как она связана с энергиями отдельных частиц? Понятно, что общая энергия сложной системы складывается из энергий отдельных частиц, ее составляющих. Если всего существует i возможных значений энергии, а в системе n_i частиц обладают именно таким значением энергии, то общая энергия будет равна:

$$E = \sum_i n_i E_i. \quad (3.22)$$

Суммарная величина энергии будет зависеть от того, сколько частиц n_i обладают каждым из возможных значений энергии E_i , т. е. от существующего *распределения* частиц по энергиям. Можно себе представить (и зачастую именно так и изображают для простоты), что все множество возможных значений энергии можно разбить на отдельные ячейки. Внутри данных ячеек располагаются отдельные частицы, имеющие энергию, соответствующую данной ячейке (схема размещения трех частиц по трем уровням энергии представлена на рис. 3.5). Если считать все частицы различимыми (будто бы каждая пронумерована от 1 до N), то всего существует $N!$ способов разместить эти частицы по ячейкам, сколько бы последних ни было. Положение каждой частицы внутри ячейки при этом имеет значение, но не с точки зрения ее энергии. Это можно расценивать, например, таким образом: частицы имеют одинаковую скорость,

но разные координаты, их импульсы и энергии будут одинаковыми, однако это все же не тождественные физические объекты.

Совокупность энергий отдельных различных частиц формирует одно микросостояние системы, поскольку энергия каждой частицы является микропараметром системы. Из рис. 3.5 видно, что микросостояние определяется только тем, в какой ячейке находится каждая частица (т. е. какую энергию она имеет), но не ее положением внутри этой ячейки: перестановки внутри ячейки не дают нового микросостояния.

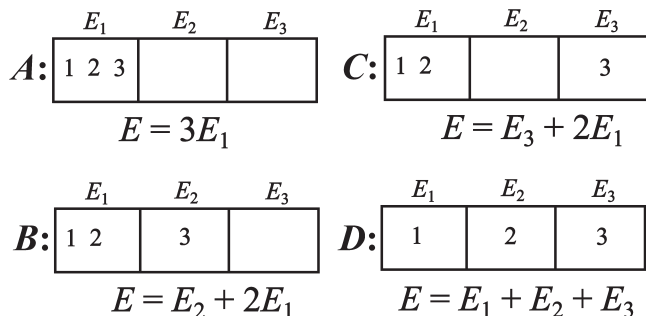


Рис. 3.5. Схематическое изображение нескольких распределений трех частиц по трем возможным уровням энергии в системе; каждая из схем выражает отдельное макросостояние (A , B , C и D)

Каждое же микросостояние (совокупность микропараметров) будет определять суммарное значение энергии системы (в силу различных значений n_i в уравнении (3.22)). Ключевым моментом здесь является то, что одни варианты распределений частиц по энергиям (микросостояния) дают различные значения общей энергии, т. е. соответствуют различным макросостояниям. Другие же варианты распределений дают повторяющиеся значения энергии, т. е. не дают нового макросостояния.

Так, например, на рис. 3.5 изображены 4 различных макросостояния (A , B , C и D) системы, состоящей из трех частиц, каждая из которых может иметь только одно из трех возможных значений энергии. Каждое макросостояние характеризуется своей общей

энергией. Любые перестановки частиц внутри ячейки с одним значением энергии E_i , как уже говорилось выше, не приведут к изменению общей энергии и их результат вообще будет считаться одним и тем же микросостоянием (две различные частицы при такой перестановке не меняют своей энергии). В то же время перестановки частиц между ячейками дают новое микросостояние (различные частицы «поменяются» значениями энергии), но не дают нового макросостояния (поскольку не изменилось само число частиц, обладающих определенной энергией, и, следовательно, общая энергия).

Можно подсчитать количество различных микросостояний, соответствующих каждому макросостоянию, т. е. так называемую **термодинамическую вероятность** W . Для этого необходимо для каждого макросостояния подсчитать число перестановок частиц по энергиям ($N!$), исключив при этом перестановки в отдельных ячейках, которые не дают нового микросостояния ($n_i!$). Термодинамическую вероятность можно выразить таким образом:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!}, \quad (3.23)$$

где N — общее число размещаемых частиц в системе; n_i — число частиц, имеющих энергию E_i . Нетрудно показать, что для примера, изображенного на рис. 3.5, для макросостояния A термодинамическая вероятность равна 1, для макросостояний B и C — равна 3, а для макросостояния D — 6. Все эти эквивалентные с макроскопической точки зрения микросостояния студентам рекомендуется найти и посчитать вручную (для лучшего понимания происходящего).

Что же означает данный результат и для чего считается термодинамическая вероятность? Прежде всего, это дает ясное представление о том, что различные возможные макросостояния термодинамической системы не являются равновероятными: реализация одних состояний будет более вероятна, чем других, просто в силу того, что для них существует большее число комбинаций микропараметров (большее число микросостояний), неотличимых друг от друга с макроскопической точки зрения и соответствующих одному и тому же макросостоянию. Со статистической точки зрения процессы

в системах направлены в сторону увеличения термодинамической вероятности (реализация состояния с большей вероятностью). Всякая система стремится занять наиболее вероятное состояние и достигает его в состоянии равновесия, отвечающем максимуму термодинамической вероятности.

С другой же стороны, с точки зрения феноменологической термодинамики процессы направлены в сторону увеличения энтропии, а их окончание (состояние равновесия) соответствует максимуму энтропии. В таком случае между термодинамической вероятностью и энтропией должна быть некоторая связь, которая и была установлена Людвигом Больцманом и которая выражается в виде знаменитого соотношения

$$S = k \cdot \ln W, \quad (3.24)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ — постоянная Больцмана.

То есть понятие энтропии фундаментально связано с понятием термодинамической вероятности системы. Поскольку величину последней можно в некотором смысле трактовать как меру неупорядоченности системы, то и энтропию зачастую рассматривают в качестве некой *меры неупорядоченности*. Однако под неупорядоченностью здесь понимается достаточно конкретная и специфическая вещь — широта распределения составляющих системы по значениям энергии, а не просто некая абстрактная мера хаотичности системы. Большие значения термодинамической вероятности и наибольшие значения энтропии соответствуют более широким распределениям частиц по разрешенным значениям энергии, а меньшие их значения — более узким распределениям. В предельном же случае, когда существует единственное микросостояние, реализующее данное макросостояние, термодинамическая вероятность равна единице, а энтропия, соответственно, нулю.

Различие в энтропии материи в различных агрегатных состояниях связано именно с этим. Известно, что для газа, жидкости и твердого тела справедливо соотношение

$$S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}. \quad (3.25)$$

Связано это прежде всего с тем, что эти агрегатные состояния в принципе неодинаковы с точки зрения возможных видов движения частиц. Упорядоченные частицы, например, в кристалле с атомной кристаллической решеткой, не могут свободно двигаться (и не обладают вращательными степенями свободы), а потому для них возможно и реализуемо только колебательное движение отдельных узлов. Это движение можно охарактеризовать энергией колебательного движения и рядом энергетических уровней колебательного движения. Существование некоторого распределения по этим энергиям ($W > 1$) и есть суть природа конечной ненулевой энтропии кристалла. Разрушение кристаллической решетки кристалла, например, при его плавлении, приводит к увеличению числа возможных, доступных видов движения, к возможности реализации поступательного движения (пусть и ограниченного в силу существования межчастичных сил притяжения) и возникновению новых энергетических уровней этого движения. Следовательно, в состоянии равновесия жидкость приобретает еще более широкое распределение по энергиям и характеризуется еще большей термодинамической вероятностью и большей энтропией. То же справедливо и для перехода «жидкость — газ», при котором движение частиц становится еще более свободным, а число возможных микросостояний для реализации и широта распределения частиц по энергиям увеличиваются.

В связи с введением интерпретации энтропии как меры неупорядоченности хочется отметить также и интересный умозрительный момент, касающийся уравнения (3.17). Если рассмотреть два обратимых процесса переноса одинакового количества теплоты δQ системе при различных температурах $T_2 > T_1$, то из уравнения (3.17), очевидно, следует, что в таком случае изменения энтропии соотносятся как $dS_2 < dS_1$. То есть передача термодинамической системе того же количества теплоты при более высокой температуре приводит к меньшему возрастанию энтропии. Это можно интерпретировать так: внесение в систему фиксированного количества неупорядоченного движения при более высокой температуре приводит к меньшему возрастанию «беспорядка» в системе. Или, иными словами, при высоких температурах оказать влияние на энергетическое

распределение внутри системы много сложнее, чем при низких (даже при одинаковой структуре энергетических уровней).

3.4. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

Из неравенства (3.20) можно выразить элементарную теплоту любого процесса в виде:

$$TdS \geq \delta Q, \quad (3.26)$$

и объединить полученное неравенство с общим выражением первого начала термодинамики (1.11) для произвольной системы:

$$TdS \geq dU + \delta W, \quad (3.27)$$

$$TdS \geq dU + PdV + \sum_i \delta W_i. \quad (3.28)$$

Суммирование в неравенстве (3.28) производится по всем видам работы, кроме работы расширения. При рассмотрении обратимых процессов в простейших системах неравенство (3.28) можно существенно упростить до следующего равенства:

$$TdS = dU + PdV. \quad (3.29)$$

Данное выражение будет являться крайне полезным в дальнейшем для проведения многих практически важных выводов и вычислений.

3.5. Расчет изменения энтропии в простейших системах

Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики для обратимых процессов (уравнение (3.29)) дает возможность вычислять изменение энтропии в произвольных обратимых процессах. Для нахождения изменения энтропии необходимо проинтегрировать полный дифференциал энтропии, который можно легко выразить из уравнения (3.29):

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{U_1}^{U_2} \frac{dU}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV. \quad (3.30)$$

Ход дальнейшего решения этой задачи зависит от выбранной термодинамической системы и конкретного процесса. Рассмотрим (как и в § 1.5) расчеты для частных процессов применительно к простейшей системе, представленной 1 моль идеального газа в цилиндре с поршнем, способным совершать только работу расширения.

Изотермический процесс. Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то при изотермическом расширении (сжатии) изменение его внутренней энергии равно нулю. Соответственно, оказывается равным нулю и первый интеграл в уравнении (3.30). С учетом уравнения состояния идеального газа (1.2), для конечного изменения энтропии в изотермическом процессе получаем:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (3.31)$$

Зависимость энтропии идеального газа от других его параметров удобно выражать графически в полулогарифмических координатах: $S-\ln T$, $S-\ln V$, $S-\ln P$. Нетрудно показать, что для изотермического процесса энтропия линейно зависит от натурального логарифма давления и объема. Вычислим неопределенный интеграл из уравнения (3.31):

$$S = \int dS = \int \frac{P}{T} dV = R \cdot \ln V + \text{const}. \quad (3.32)$$

Как можно видеть из уравнения (3.32), энтропия действительно линейно зависит от логарифма объема, причем тангенс угла наклона данной линейной зависимости в координатах $S-\ln V$ равен R . Выразив также объем как функцию давления (из уравнения (1.2)) и заменив его в уравнении (3.32), нетрудно получить аналогичное выражение зависимости энтропии от давления:

$$S = R \ln \left(\frac{RT}{P} \right) + \text{const} = -R \ln P + \ln RT + \text{const} = -R \ln P + \text{const}'. \quad (3.33)$$

Согласно уравнению (3.33), энтропия также линейно зависит от логарифма давления в изотермическом процессе, причем тангенс угла наклона данной линейной зависимости в координатах S – $\ln P$ равен $-R$. Графически зависимости энтропии от параметров идеального газа в соответствующих координатных сетках представлены на рис. 3.6.

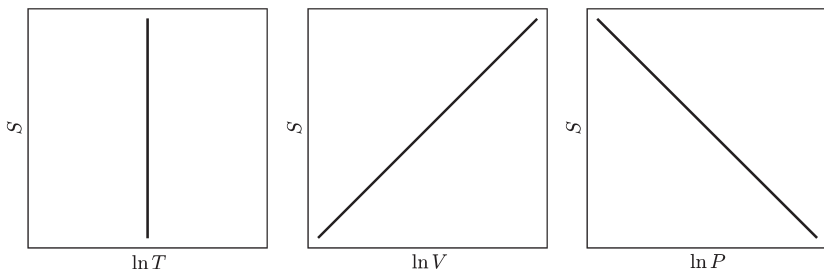


Рис. 3.6. Зависимости энтропии идеального газа в процессе его обратимого изотермического расширения (сжатия) от логарифмов его основных параметров

Изохорный процесс. В изохорном процессе отсутствуют изменение объема и работа расширения, следовательно, второй интеграл в уравнении (3.30) равен нулю. Изменение внутренней энергии идеального газа в изохорном процессе пропорционально его изохорной теплоемкости: $dU = C_V dT$. Следовательно, конечное изменение энтропии в изохорном процессе (с учетом температурной независимости теплоемкости идеального газа) оказывается равным:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{U_1}^{U_2} \frac{dU}{T} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (3.34)$$

Аналогично предыдущим математическим преобразованиям изотермического процесса нетрудно показать взятием неопределенного интеграла, что энтропия идеального газа в изохорном процессе прямо пропорциональна логарифму давления и температуры с коэффициентом пропорциональности, равным C_V . Графически

зависимости энтропии от параметров идеального газа в соответствующих координатных сетках для изохорного процесса представлены на рис. 3.7.

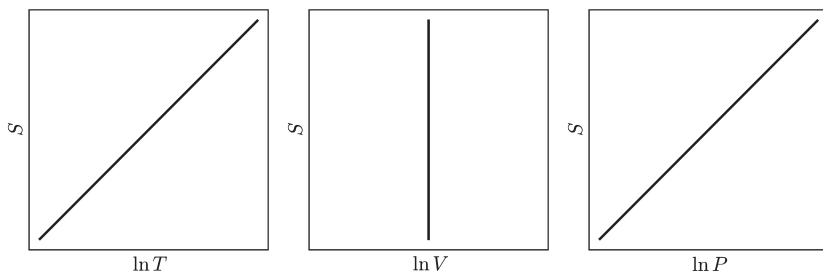


Рис. 3.7. Зависимости энтропии идеального газа в процессе его обратимого изохорного нагрева (охлаждения) от логарифмов его основных параметров

Изобарный процесс. При рассмотрении изобарного процесса (так же, как и ранее) удобно представить теплоту процесса в объединенном выражении первого и второго начал термодинамики через изменение энтальпии системы. Тогда для обратимых процессов в простейшей системе уравнение (3.29) может быть переписано следующим образом:

$$TdS = dH. \quad (3.35)$$

Для случая идеального газа, с учетом температурной независимости изобарной теплоемкости, можно записать:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{T} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = C_P \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.36)$$

Так же, как и в предыдущих случаях, нетрудно показать, что энтропия в изобарном процессе линейно зависит от логарифмов температуры и объема, причем коэффициент пропорциональности равен C_P . Графически зависимости энтропии от параметров идеального газа в соответствующих координатных сетках для изобарного процесса представлены на рис. 3.8.

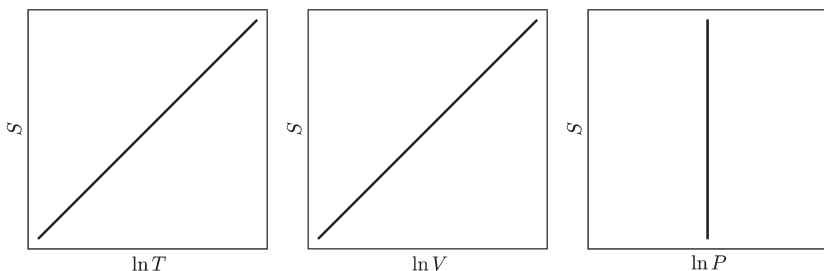


Рис. 3.8. Зависимости энтропии идеального газа в процессе его обратимого изобарного нагрева (охлаждения) от логарифмов его основных параметров

Адиабатический процесс. В обратимом адиабатическом процессе отсутствует теплообмен, т. е. теплота такого процесса равна нулю, $\delta Q = 0$. Следовательно, уравнение (3.26) для обратимого адиабатического процесса примет вид:

$$TdS = 0, \quad (3.37)$$

$$dS = 0. \quad (3.38)$$

Так как в обратимом адиабатическом процессе отсутствует изменение энтропии, такой процесс также называют **изоэнтропийным**.

Расчет изменения энтропии при обратимых фазовых переходах. Фазовые переходы в однокомпонентных системах (например, изменение агрегатного состояния, т. е. плавление/кристаллизация, испарение/конденсация или сублимация) протекают *обратимо* только при постоянных значениях давления и температуры (в изобарно-изотермических условиях). При некотором постоянном давлении существует единственная температура (температура фазового перехода $T_{ф.п.}$), при которой две различные фазы одного вещества *существуют*, т. е. находятся в равновесии.

Так, например, при нормальном давлении (1 атм) температура кипения воды равна 373 К: ниже этой температуры термодинамически устойчива жидкая вода (водяной пар будет самопроизвольно конденсироваться), выше этой температуры устойчив водяной пар

(жидкая вода будет самопроизвольно испаряться), а при температуре 373 К жидкая вода и пар сосуществуют, т. е. находятся в равновесии. Элементарная теплота, подводимая к сосуществующим в равновесии жидкости и пару, расходуется на элементарное превращение бесконечно малого количества жидкости в пар. Само равновесие «жидкость — пар» при этом не нарушается и может сохраняться сколь угодно долго при поддержании в системе температуры, равной температуре испарения. Та же логика сохраняется и для других процессов фазовых переходов (не только тех, которые связаны с изменением агрегатного состояния вещества).

По определению обратимого процесса фазовый переход является обратимым только при данной, определенной (и постоянной) температуре, температуре фазового перехода $T_{ф.п.}$, когда в каждой точке процесса перехода достигается и не нарушается состояние равновесия. Поскольку фазовые переходы происходят при постоянном давлении, теплота фазового перехода равна изменению энтальпии при фазовом переходе: $\delta Q_{ф.п.} = dH_{ф.п.}$. Тогда изменение энтропии в обратимом процессе, согласно уравнению (3.17), можно записать в интегральном и дифференциальном видах:

$$dS_{ф.п.} = \frac{dH_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}, \quad (3.39)$$

$$\Delta S_{ф.п.} = \int \frac{dH_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}. \quad (3.40)$$

Уравнение (3.40) можно использовать для расчета изменения энтропии в *обратимых* фазовых переходах (происходящих при температуре соответствующего фазового перехода), и только в них.

Расчет изменения энтропии в необратимых процессах. Использовать уравнение (3.17) для расчета изменения энтропии в необратимых процессах нельзя, а использовать неравенство (3.20) бессмысленно. Общий подход к расчету изменения энтропии в таких случаях основан на том, что энтропия является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути процесса (в том числе от того, является ли процесс обратимым или необратимым). Поэтому

всякий необратимый процесс (для которого провести расчет интегрированием уравнения (3.17) напрямую нельзя) можно заменить на последовательность обратимых процессов, приводящих к тому же состоянию системы, что и при необратимом процессе. Для каждого обратимого процесса можно вычислить изменение энтропии интегрированием уравнения (3.17) и найти общее изменение энтропии суммированием изменений на отдельных обратимых участках. Рассмотрим это на примере необратимой кристаллизации воды.

Пусть имеется система, состоящая из 1 моль жидкой воды, находящейся при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обычном давлении. Рассчитаем изменение энтропии при ее кристаллизации при данной температуре.

Прежде всего, отметим, что температура плавления (кристаллизации) воды при нормальном давлении (1 атм) составляет $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре эксперимента ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) вода термодинамически устойчива в кристаллическом состоянии: жидкая вода при данной температуре будет необратимо (самопроизвольно) кристаллизоваться. Следовательно, расчет изменения энтропии интегрированием уравнения (3.17) провести нельзя. Заменим процесс необратимой кристаллизации на последовательность обратимых процессов: 1) изобарный нагрев жидкой воды от температуры $T_1 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры обратимого фазового перехода $T_{\text{кр}} = T_2 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) обратимая кристаллизация при температуре кристаллизации T_2 ; 3) изобарное охлаждение кристаллической воды до температуры $T_1 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (схематически рассматриваемые процессы изображены на рис. 3.9). Конечное состояние системы в конце данной последовательности обратимых процессов, таким образом, совпадает с конечным состоянием системы при необратимой кристаллизации.

Первый обратимый процесс из описанных выше — изобарное нагревание жидкой воды от $T_1 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T_2 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Соответственно, изменение энтропии в этом процессе равно:

$$\Delta S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P, \text{ж}} dT}{T}, \quad (3.41)$$

где $C_{P, \text{ж}}$ — теплоемкость жидкой воды.

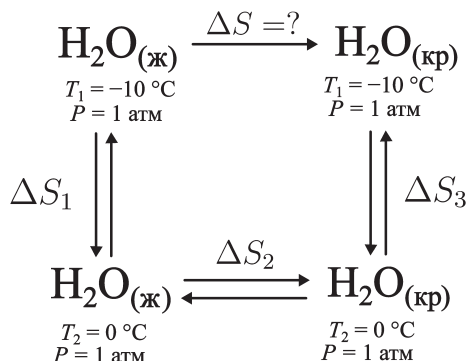


Рис. 3.9. Термодинамический цикл, реализующий замену необратимого процесса кристаллизации воды при $-10\text{ }^\circ\text{C}$ на совокупность обратимых процессов, включающую обратимую кристаллизацию при $0\text{ }^\circ\text{C}$

Приняв, что последняя в данном узком интервале температур слабо зависит от температуры, конечное значение энтропии может быть рассчитано как:

$$\Delta S_1 = C_{P,\text{ж}} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.42)$$

Далее, как обсуждалось выше, энтропия обратимой кристаллизации, происходящей при температуре кристаллизации T_2 , может быть рассчитана по уравнению (3.40):

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{\text{кр}} H}{T_2}, \quad (3.43)$$

где $\Delta_{\text{кр}} H$ — тепловой эффект кристаллизации.

Наконец, последний обратимый процесс в данной последовательности — изобарное охлаждение кристаллической воды до исходной температуры T_1 . Энтропия данного процесса рассчитывается аналогично рассмотренному выше изобарному нагреву жидкой воды в рамках подобных же допущений температурной независимости теплоемкости кристаллической воды:

$$\Delta S_3 = C_{P,\text{тв}} \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.44)$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, то изменение энтропии при необратимой кристаллизации ΔS равно по величине сумме изменений энтропии на отдельных участках рассмотренной последовательности:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_{P,ж} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta_{кр}H}{T_2} + C_{P,тв} \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.45)$$

3.6. Постулат Планка

В отличие от внутренней энергии и энтальпии, абсолютное значение энтропии вещества может быть установлено. В основе этой возможности лежат тепловая теорема Нернста и постулат Планка. Согласно **тепловой теореме Нернста**, все процессы с участием идеальных кристаллов вблизи абсолютного нуля температуры протекают без изменения энтропии. На основе этой теоремы позднее Макс Планк сформулировал положение, известное как **постулат Планка**: абсолютная энтропия идеального кристалла индивидуального чистого вещества при 0 К равна нулю. То есть в идеальном кристалле при полном отсутствии теплового движения достигается то самое максимально узкое распределение частиц кристалла по энергетическим уровням (единичная термодинамическая вероятность).

Данный постулат позволяет использовать нулевое значение энтропии вещества при $T = 0$ К в качестве точки отсчета энтропии, вычислять и определять абсолютные значения энтропии веществ и оперировать ими при проведении расчетов. Например, если какое-либо кристаллическое вещество не меняет своего фазового состояния в интервале температур от 0 до 298 К, то его энтропия при 298 К может быть найдена интегрированием температурной зависимости теплоемкости (которую можно измерить экспериментально от сверхнизких температур до произвольных):

$$\Delta S = S_{298} - S_0 = S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_P}{T} dT. \quad (3.46)$$

То же справедливо и для любой температуры, отличной от 298 К. Если вещество при нагревании претерпевает фазовый переход при

некоторой температуре, то абсолютное значение энтропии высокотемпературной фазы можно найти как сумму абсолютной энтропии низкотемпературной фазы и энтропии фазового перехода. Для наглядности рассмотрим следующий пример.

Пусть вещество существует при некотором давлении только в трех агрегатных состояниях (кристаллическом, жидком и газообразном) и не претерпевает дополнительных фазовых переходов (полиморфных превращений) в кристаллическом состоянии. Плавление вещества происходит при температуре $T_{\text{пл}}$ с тепловым эффектом $\Delta_{\text{пл}}H$, а кипение — при температуре $T_{\text{кип}}$ с тепловым эффектом $\Delta_{\text{исп}}H$. Изобарные теплоемкости кристаллической, жидкой и газообразной фаз равны соответственно $C_{P,\text{тв}}$, $C_{P,\text{ж}}$ и $C_{P,\text{г}}$. Тогда абсолютная энтропия этого вещества в газообразном состоянии, находящемся при температуре $T > T_{\text{кип}}$, S_T^Γ , может быть определена следующим образом:

$$S_T^\Gamma = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P,\text{тв}}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}}H}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{P,\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{P,\text{г}}}{T} dT. \quad (3.47)$$

Данное выражение, в сущности, представляет собой сумму изменений энтропии в ряду последовательных процессов изобарного нагрева отдельных фаз до температур фазовых переходов (интегралы вида $\int \frac{C_P}{T} dT$), чередующихся с процессами обратимых фазовых переходов (слагаемые вида $\frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}$). Равенство нулю энтропии идеального кристалла при $T = 0$ К позволяет приравнять это суммарное изменение абсолютной энтропии вещества при исходной температуре T .

Абсолютное значение энтропии является одной из фундаментальных термодинамических характеристик вещества, приводимой в различных справочниках. Как правило, табулированы именно величины стандартной энтропии (для чистых веществ, находящихся под стандартным давлением) при 298 К, S_{298}° .

Поскольку энтропия является функцией состояния, при расчете изменения энтропии в ходе химической реакции ее абсолютными

значениями можно оперировать так же, как и стандартными тепловыми эффектами образования. То есть для произвольной химической реакции справедливо, что изменение энтропии в ходе химической реакции равно:

$$\Delta_r S = \sum_j \nu_j S_j - \sum_i \nu_i S_i, \quad (3.48)$$

где индексы j и i относятся к продуктам реакции и реагентам соответственно; ν — стехиометрические коэффициенты; S — мольные значения абсолютной энтропии участников реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем недостаточность первого начала термодинамики?
2. Какой процесс называется обратимым? Дайте определения состоянию равновесия.
3. Приведите формулировки второго начала термодинамики.
4. Запишите второе начало термодинамики для обратимых и необратимых процессов.
5. Является ли энтропия функцией состояния? Каким образом энтропия может служить критерием направленности процесса?
6. Запишите объединенное выражение первого и второго начала термодинамики.
7. Выведите выражения для расчета изменения энтропии в частных процессах (изотермическом, изохорном и изобарном, адиабатическом), а также для процессов фазовых переходов.
8. Можно ли рассчитать абсолютное значение энтропии вещества? Сформулируйте постулат Планка.

ЗАДАЧИ

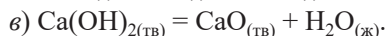
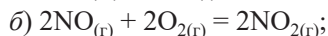
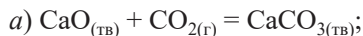
1. Постройте в координатах P – V , P – T , S – $\ln T$, S – $\ln P$, S – $\ln V$ цикл, состоящий последовательно из следующих процессов: изохорического, адиабатического и изотермического. Приведите формулы для расчета изменения энтропии для 1 моль одноатомного идеального газа в указанных частных процессах.

2. Постройте в координатах $P-V$, $P-T$, $S-\ln T$, $S-\ln P$, $S-\ln V$ цикл, состоящий последовательно из следующих процессов: изобарического, изохорического и адиабатического. Приведите формулы для расчета изменения энтропии для 1 моль одноатомного идеального газа в указанных частных процессах.

3. Изобразите графически в координатах $S-\ln T$, $S-\ln P$, $S-\ln V$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: изотермическое расширение, изобарическое охлаждение, изохорическое нагревание.

4. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $S-\ln T$, $S-\ln P$, $S-\ln V$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: изобарическое нагревание, изохорическое охлаждение, изобарическое охлаждение и изотермическое сжатие.

5. Используя справочные данные, рассчитайте изменение энтропии при 25 °С в следующих реакциях:



Можно ли по знаку ΔS судить о направлении процессов в данном случае?

6. Два моля паров воды при температуре 100 °С и давлении $0,3 \cdot 10^5$ Па изотермически сжали до $1,013 \cdot 10^5$ Па, далее сконденсировали и охладили до 40 °С. Приняв, что молярная теплота испарения воды составляет $44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а удельная теплоемкость жидкой воды равна $4,2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, рассчитайте изменение энтропии в этой системе.

7. Аргон объемом $4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$, находящийся при температуре 300 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, нагрели до 900 К. Найдите изменение энтропии системы, если молярная теплоемкость аргона C_V равна $12,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а нагревание производилось при постоянном объеме.

8. Определите изменение энтропии в цикле, состоящем из изотермического расширения 1 моль идеального газа от 1 до 5 л при 298 К, изобарического охлаждения до 59,6 К и изохорического нагревания до 298 К.

9. Рассчитайте стандартную энтропию сгорания метана до диоксида углерода и жидкой воды при 25 °С.

10. Рассчитайте мольную энтропию двуоксида азота NO_2 при температуре 200 °С и давлении $40,52 \cdot 10^5$ Па, если мольная энтропия NO_2 при стандартных условиях составляет $240,45 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

11. Три моля идеального газа, занимающего объем 20 л, подвергаются изотермическому расширению. Какому конечному объему соответствует изменение энтропии, равное $114,86 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$?

12. На сколько изменится энтропия в результате изотермического расширения 10 г криптона от 50 до 200 л, если начальное давление равно 1 атм? (Считать криптон идеальным газом.)

13. Рассчитайте изменение энтропии аргона при расширении до 1000 см^3 , если при температуре 25 °С и давлении 1 атм он занимал объем 500 см^3 .

14. Азот объемом 11,2 л нагревают от 0 до 50 °С при давлении 0,1 атм. Считая азот идеальным газом, найдите изменение энтропии.

15. Мольная теплоемкость бромистого калия $C_p = 52,30 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Найдите изменение энтропии при обратимом нагревании 2 моль KBr от 298 до 500 К.

16. Найдите изменение энтропии при нагревании 0,5 моль сернистого кадмия от 173 до 273 К, если теплоемкость сернистого кадмия равна $47,32 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

17. Рассчитайте изменение энтропии при превращении 0,1 кг жидкой воды в пар при температуре 100 °С и давлении 1 атм. Удельная теплота конденсации воды в этих условиях равна $-2,255 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$.

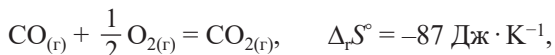
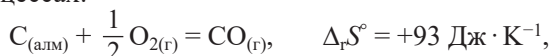
18. Как изменится энтропия при нагревании 96 г моноклинной серы от 25 до 200 °С, если теплоемкость моноклинной серы составляет $23,64 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

19. Определите изменение энтропии при нагревании $0,0112 \text{ м}^3$ азота от 10 до 50 °С при давлении 1 атм. Теплоемкость азота равна $29,29 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

20. Вычислите изменение энтропии в процессе изотермического расширения 32 г метана при изменении давления от 1 до 0,1 атм. (Газ считать идеальным.)

21. Как изменится энтропия при нагревании 10 л водорода от 25 до 80 °С в изохорических условиях? Начальное давление 1 атм. Газ считать идеальным.

22. Чему равно стандартное изменение энтропии фазового перехода 1 моль графита в алмаз? Известны стандартные изменения энтропии в следующих процессах:



23. Используя справочные данные, рассчитайте изменение энтропии при синтезе 1 моль аммиака в стандартных условиях.

24. Рассчитайте изменение энтропии внешней среды при образовании 1 моль жидкой воды из простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К.

25. Рассчитайте изменение энтропии внешней среды при образовании 1 моля $N_2O_{4(\text{г})}$ из 2 моль $NO_{2(\text{г})}$ при стандартных условиях и температуре 298 К.

Глава 4

КРИТЕРИИ НАПРАВЛЕННОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Функция Гиббса и функция Гельмгольца как критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах

Постулирование второго начала термодинамики и вывод его аналитической формы приводит к формальному возникновению некоторой новой функции состояния, называемой энтропией. По величине ее изменения можно судить о самопроизвольности и глубине протекания (достижении состояния равновесия) любого процесса, что выражается в виде принципа возрастания энтропии. Этот принцип, однако, как уже отмечалось выше, оказывается справедливым только для *изолированных* систем. Использование энтропии как критерия направленности, например, в виде неравенства (3.21), всегда будет подразумевать необходимость изолирования рассматриваемой системы, т. е. учет ее теплообмена с окружающей средой. С практической точки зрения это оказывается неудобным в большинстве случаев, поскольку многие реальные химические системы являются либо открытыми, либо закрытыми, но не изолированными. Протекание многих химических реакций более удобно рассматривать в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях. Для оценки самопроизвольности протекания процессов в этих условиях необходимо введение иных функций, выступающих формальными критериями направленности.

Получим такую функцию для изобарно-изотермических условий. Для этого запишем объединенное выражение первого и второго начал термодинамики, представив систему простейшей:

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (4.1)$$

Наложение условий постоянства давления и температуры ($P, T = \text{const}$) позволяет внести соответствующие параметры под

дифференциалы и (с учетом определения энтальпии $H \equiv U + PV$) получить в итоге следующее неравенство:

$$\begin{aligned}d(TS) &\geq dU + d(PV), \\d(TS) &\geq d(U + PV), \\d(TS) &\geq dH, \\0 &\geq dH - d(TS), \\0 &\geq d(H - TS).\end{aligned}\tag{4.2}$$

Выражение в правой части неравенства (4.2) представляет собой полный дифференциал некоторой функции, которая определяется как

$$G \equiv H - TS\tag{4.3}$$

и называется (свободной) *энергией Гиббса*. Таким образом, неравенство (4.2) можно переписать с учетом условий $P, T = \text{const}$:

$$(dG)_{P, T} \leq 0.\tag{4.4}$$

Знак нестрогого неравенства здесь имеет совершенно ту же природу и смысл, что и в исходном аналитическом выражении второго начала термодинамики (уравнение (3.20)): знак «меньше» справедлив для необратимых процессов, а знак равенства — для обратимых. Интерпретация этого неравенства, по сути, также аналогична интерпретации неравенства (3.21): (необратимые) самопроизвольные процессы в системах, находящихся в изобарно-изотермических условиях, направлены в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса ($dG < 0$) и завершаются состоянием равновесия, в котором свободная энергия Гиббса достигает своего минимума ($dG = 0$). Процессы же, в которых происходит увеличение энергии Гиббса в данных условиях, не могут протекать самопроизвольно. Функция Гиббса (уравнение (4.3)), таким образом, является критерием направленности самопроизвольных процессов в изобарно-изотермических условиях.

Подобный критерий можно получить и для изохорно-изотермических условий. Наложение условий $V, T = \text{const}$ позволяет внести температуру под соответствующий дифференциал в левой части

неравенства (4.1), избавиться от второго слагаемого в правой части и получить следующее неравенство:

$$\begin{aligned}d(TS) &\geq dU, \\0 &\geq dU - d(TS), \\0 &\geq d(U - TS).\end{aligned}\tag{4.5}$$

Выражение в правой части неравенства (4.5) также представляет собой полный дифференциал некоторой функции, формально определяемой как

$$F \equiv U - TS\tag{4.6}$$

и называемой (свободной) *энергией Гельмгольца*. Неравенство (4.5), таким образом, может быть записано следующим образом:

$$(dF)_{V,T} \leq 0,\tag{4.7}$$

где знак «меньше» относится к необратимым (самопроизвольным) процессам, а знак равенства — к обратимым процессам (и состоянию равновесия в целом). Как и в случае энергии Гиббса, справедливо интерпретировать неравенство (4.7) следующим образом: (необратимые) самопроизвольные процессы в системах, находящихся в изохорно-изотермических условиях, направлены в сторону уменьшения свободной энергии Гельмгольца ($dF < 0$) и завершаются состоянием равновесия, в котором свободная энергия Гельмгольца достигает своего минимума ($dF = 0$). Процессы же, в которых происходит увеличение энергии Гельмгольца в данных условиях, не могут протекать самопроизвольно. Функция Гельмгольца (уравнение (4.6)), таким образом, является критерием направленности самопроизвольных процессов в изохорно-изотермических условиях.

Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца можно использовать для оценки самопроизвольности протекания химических реакций. Поскольку по своим определениям (уравнения (4.3) и (4.6)) энергии Гиббса и Гельмгольца являются комбинациями функций состояния, следовательно, они сами являются функциями состояния, т. е. их величины не зависят от пути процесса. Так же, как в случае теплового эффекта реакции (изменения энтальпии, уравнение (2.21))

и изменения энтропии реакции (уравнение (3.48)), изменение энергий Гиббса и Гельмгольца в химической реакции определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции. Например, изменение энергии Гиббса в химической реакции (часто говорят просто — энергию Гиббса химической реакции), $\Delta_r G$, можно выразить через энергии Гиббса отдельных участников реакции:

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j G_j - \sum_i \nu_i G_i \quad (4.8)$$

где индексы j и i относятся к продуктам реакции и реагентам соответственно; ν — стехиометрические коэффициенты. Подстановкой определения энергии Гиббса для отдельных участников реакции в это уравнение и преобразованием последнего нетрудно показать, что с учетом уравнений (2.21) и (3.48):

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S. \quad (4.9)$$

То есть, с практической точки зрения, для расчета изменения энергии Гиббса произвольной химической реакции при $P, T = \text{const}$ достаточно рассчитать тепловой эффект этой реакции и изменение энтропии. Последние можно рассчитать, используя стандартные энтальпии образования участников реакции и их абсолютные значения энтропии. Приведем пример такого расчета стандартной энергии Гиббса, на основе которого можно оценить самопроизвольность протекания химической реакции в изобарно-изотермических условиях.

Пусть протекает следующая реакция разложения карбоната магния:



Для данных веществ известны и приведены в термодинамических справочниках стандартные энтальпии образования при 298 К и стандартные абсолютные энтропии при 298 К:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$\text{MgCO}_{3(\text{тв})}$	−1095,852	65,103
$\text{MgO}_{(\text{тв})}$	−601,491	27,070
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	−393,513	213,676

На основе данных величин можно рассчитать стандартный тепловой эффект реакции разложения при 298 К (по уравнению (2.20)) и изменение энтропии реакции (уравнение (3.48)):

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MgO}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MgCO}_3), \\ \Delta_r H_{298}^\circ &= -601,491 - 393,513 + 1095,852 = 100,848 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta_r S_{298}^\circ &= S_{298}^\circ(\text{MgO}) + S_{298}^\circ(\text{CO}_2) - S_{298}^\circ(\text{MgCO}_3), \\ \Delta_r S_{298}^\circ &= 27,070 + 213,676 - 65,103 = 175,643 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Используя данные величины, можно по уравнению (4.9) вычислить стандартное изменение энергии Гиббса данной реакции при 298 К:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ, \\ \Delta_r G_{298}^\circ &= 100,848 - 298 \cdot 0,175643 = 48,506 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Рассчитанное изменение стандартной энергии Гиббса положительно, следовательно, в стандартных условиях (в нашем случае при давлении углекислого газа, равном 1 бар) при температуре 298 К данная реакция не будет протекать самопроизвольно.

Для расчета стандартного изменения энергии Гиббса при температурах, отличных от 298 К, необходимо знать тепловой эффект реакции и изменение энтропии реакции при данной температуре. То есть использование рассчитанных величин $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ для определения энергии Гиббса при произвольной температуре не является корректным. Однако для первичной грубой оценки вполне допустимо использовать приближение температурной независимости теплового эффекта и изменения энтропии реакции (4.10) в рассматриваемом интервале температур. В таком случае можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса данной реакции при температурах, например, 400 К и 600 К, следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{400}^\circ &\approx \Delta_r H_{298}^\circ - 400 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ, \\ \Delta_r G_{400}^\circ &\approx 100,848 - 400 \cdot 0,175643 = 30,591 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta_r G_{600}^\circ &\approx \Delta_r H_{298}^\circ - 600 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ, \\ \Delta_r G_{600}^\circ &\approx 100,848 - 600 \cdot 0,175643 = -4,538 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Как можно заметить, стандартное изменение энергии Гиббса при 400 К также положительно, т. е. данная реакция не будет протекать самопроизвольно при такой температуре (в стандартных условиях). В то же время аналогичная величина при 600 К уже оказывается отрицательной, что соответствует самопроизвольности протекания данного процесса при данной температуре (в стандартных условиях). Увеличение температуры, таким образом, способствует уменьшению величины стандартной энергии Гиббса реакции в силу того, что изменение энтропии реакции положительно (более подробно этот вопрос будет рассмотрен в § 4.3).

Используя данные значения теплового эффекта и изменения энтропии, можно определить температуру, при которой энергия Гиббса реакции (4.10) становится отрицательной величиной. Для этого необходимо приравнять стандартное изменение энергии Гиббса к нулю и решить уравнение (4.9) относительно температуры:

$$0 = \Delta_r H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{298}^\circ,$$

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{\Delta_r S_{298}^\circ} = \frac{100,848}{0,175643} \approx 574 \text{ К.}$$

При температуре выше 574 К энергия Гиббса реакции (4.10) становится отрицательной величиной, т. е. процесс можно считать протекающим самопроизвольно в стандартных условиях. Однако важно помнить об определенной грубости данной оценки, поскольку предполагается температурная независимость теплового эффекта реакции и изменения энтропии в рассматриваемом интервале температур. В общем случае это не так, и решение подобной задачи требует дополнительных вычислений, которые являются предметом более глубокого рассмотрения.

4.2. Физический смысл функций Гиббса и Гельмгольца

В предыдущем параграфе функции Гиббса и Гельмгольца были введены при рассмотрении простейших систем, не совершающих

никаких других видов работы, кроме работы расширения. Понятно, что достаточно много систем не являются простейшими. Рассмотрение величин свободной энергии в таких системах позволяет понять физический смысл вводимых функций.

Запишем общее объединенное выражение первого и второго начал термодинамики, не ограничиваясь простейшими системами:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W_{\text{пол}}, \quad (4.11)$$

где $\delta W_{\text{пол}} = \sum_i \delta W_i$ – сумма элементарных величин работы, отличной от работы расширения (полезная работа). Наложение условий $P, T = \text{const}$ с учетом определения энтальпии ($H \equiv U + PV$) и энергии Гиббса ($G \equiv H - TS$) позволяет путем тех же преобразований, что были описаны в § 4.1, прийти к следующему неравенству:

$$(dG)_{P,T} \leq -\delta W_{\text{пол}}. \quad (4.12)$$

Это неравенство, однако, удобнее переписать иначе для более понятной интерпретации:

$$\delta W_{\text{пол}} \leq -(dG)_{P,T}, \quad (4.13)$$

или в конечных величинах:

$$W_{\text{пол}} \leq -(\Delta G)_{P,T}. \quad (4.14)$$

Полученное неравенство показывает, что термодинамическая система, находящаяся в изобарно-изотермических условиях, совершает полезную работу за счет убыли свободной энергии Гиббса. То есть положительной величине работы (система совершает работу) соответствует отрицательное изменение энергии Гиббса. При этом величина работы неодинакова в случае обратимого и необратимого процессов. Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния, термодинамическая обратимость процесса не влияет на величину ее изменения, т. е. она будет одинаковой и для обратимого, и для необратимого процессов. Однако в обратимом процессе $W_{\text{пол}} = -(\Delta G)_{P,T}$, а в необратимом (самопроизвольном) процессе $W_{\text{пол}} < -(\Delta G)_{P,T}$. Полезная работа в необратимом процессе будет меньше изменения энергии Гиббса системы и, следовательно, меньше работы обратимого процесса. Соответственно, изменение энергии Гиббса, взятое

с обратным знаком, характеризует *максимальную полезную работу*, которую может совершить система в изобарно-изотермических условиях, устанавливает ее верхний предел. Можно сказать, что в этом и заключается физический смысл функции Гиббса. Для всякого реального необратимого самопроизвольного процесса в условиях $P, T = \text{const}$ полезная работа не может превышать изменение свободной энергии Гиббса.

Аналогичным образом, т. е. введением изохорно-изотермических условий для произвольной системы, нетрудно получить выражение для свободной энергии Гельмгольца. Учащиеся могут прийти к данному выводу самостоятельно, опираясь на неравенство (4.11) и рассуждения, приведенные в § 4.1. Мы же дадим лишь конечный результат:

$$W_{\text{пол}} \leq -(\Delta F)_{V, T}. \quad (4.15)$$

Как и в случае с энергией Гиббса, для энергии Гельмгольца справедливо интерпретировать это неравенство как положение о том, что в изохорно-изотермических условиях система совершает полезную работу за счет убыли свободной энергии Гельмгольца. Сама же величина изменения энергии Гельмгольца, взятая с обратным знаком, характеризует максимальную полезную работу, которую система может совершить в изохорно-изотермических условиях.

4.3. Зависимость функции Гиббса от температуры и давления и функции Гельмгольца от температуры и объема

Согласно неравенствам (4.4) и (4.7), одновременное закрепление давления и температуры или объема и температуры в простейших системах приводит к тому, что энергии Гиббса или Гельмгольца соответственно либо уменьшаются в самопроизвольных процессах, либо не изменяются в обратимых (и в состоянии равновесия в целом). Эти неравенства, однако, совершенно не показывают, как именно данные функции зависят от соответствующих параметров системы. Установим эту связь в явном виде.

Зависимость энергии Гиббса от давления и температуры.
Продифференцируем определение энергии Гиббса (уравнение (4.3)), не фиксируя никакие параметры системы:

$$dG = dH - d(TS),$$

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

С учетом определения энтальпии ($H \equiv U + PV$) получим:

$$dG = dU + d(PV) - TdS - SdT,$$

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

Ограничимся рассмотрением обратимых процессов. Тогда из объединенного выражения первого и второго начал термодинамики в виде уравнения (3.29) можно выразить $dU = TdS - PdV$ и получить:

$$dG = (TdS - PdV) + PdV + VdP - TdS - SdT,$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.16)$$

Уравнение (4.16) представляет собой выражение полного дифференциала энергии Гиббса и показывает, что последняя является функцией двух параметров: давления и температуры.

Вообще, для любой функции нескольких переменных, например:

$$z = f(x, y), \quad (4.17)$$

можно записать выражение для полного дифференциала (dz) как конструкцию следующего вида:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (4.18)$$

Полный дифференциал функции нескольких переменных есть сумма произведений частных производных функции по отдельным переменным на дифференциалы этих переменных. Это выражение несет в себе довольно простой смысл: оно показывает, насколько изменяется значение зависимой величины (в примере величине z соответствует бесконечно малое изменение dz) при изменении

независимых переменных (в примере переменной x соответствует бесконечно малое изменение dx). Частная производная (в примере $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$), в сущности, выражает пропорциональность между изменениями зависимой и независимой величин, при постоянстве всех остальных переменных, кроме данной независимой. Суммарное изменение зависимой величины складывается из изменений, обусловленных изменением отдельных независимых величин (отдельные слагаемые в выражении полного дифференциала).

Если рассматривать энергию Гиббса как функцию давления и температуры:

$$G = f(P, T), \quad (4.19)$$

то можно записать для нее формальное выражение полного дифференциала в виде:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT. \quad (4.20)$$

Из сопоставления уравнений (4.16) и (4.20) следует, что частные производные энергии Гиббса по температуре и давлению соответственно равны:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (4.22)$$

Таким образом, зависимость энергии Гиббса от температуры определяется энтропией системы. Поскольку энтропия является при температурах, отличных от 0 К, строго положительной величиной, то частная производная $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ будет строго отрицательной величиной, т. е. увеличение температуры (при постоянном давлении) всегда приводит к уменьшению энергии Гиббса. Причем чем больше энтропия системы, тем более резко энергия Гиббса убывает с ростом температуры. Аналогично зависимость энергии Гиббса от давления определяется объемом системы. Объем также является

строга положительной величиной, следовательно, частная производная $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ также всегда строго положительна. Следовательно, увеличение давления в системе при постоянной температуре приводит к увеличению энергии Гиббса системы. При этом чем больше объем системы, тем это увеличение происходит более резко.

Зависимость энергии Гельмгольца от объема и температуры. Продифференцируем теперь определение энергии Гельмгольца (уравнение (4.6)) в отсутствие закрепления переменных:

$$dF = dU - d(TS),$$

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

и аналогично выразим из объединенного выражения первого и второго начал термодинамики в виде уравнения (3.29) дифференциал внутренней энергии $dU = TdS - PdV$:

$$dF = (TdS - PdV) - TdS - SdT,$$

$$dF = -SdT - PdV. \quad (4.23)$$

Уравнение (4.23) представляет собой полный дифференциал энергии Гельмгольца и показывает, что последняя зависит от объема и температуры:

$$F = f(V, T). \quad (4.24)$$

При таком рассмотрении для энергии Гельмгольца можно формально записать выражение полного дифференциала в виде:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT. \quad (4.25)$$

Сопоставление уравнений (4.23) и (4.25) позволяет заключить, что:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (4.26)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (4.27)$$

Так же, как и в случае энергии Гиббса, зависимость энергии Гельмгольца от температуры определяет энтропия системы: величина свободной энергии уменьшается с ростом температуры (в силу того, что $S > 0$), при том тем быстрее, чем выше энтропия системы. Аналогично зависимость энергии Гельмгольца от объема системы определяет давление в системе: увеличение объема приводит к уменьшению свободной энергии Гельмгольца (в силу положительности величины давления), при том тем быстрее, чем это давление выше.

Рассмотрим задачу на применение зависимости свободной энергии системы от внешних параметров (ее решение понадобится нам в дальнейшем): нужно рассчитать, как изменится свободная энергия Гиббса 1 моль идеального газа при его расширении от давления P_1 до давления P_2 при постоянной температуре T .

Поскольку температура по условию задачи постоянна, следовательно, $dT = 0$, а уравнение (4.16), выражающее полный дифференциал энергии Гиббса, упрощается до следующего вида:

$$dG = VdP. \quad (4.28)$$

Изменение энергии Гиббса в рассматриваемом процессе можно найти, проинтегрировав данное уравнение. С учетом уравнения состояния (1.2) и постоянства температуры, для 1 моль идеального газа можно записать:

$$\Delta G = \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (4.29)$$

Если в качестве начального состояния в данном процессе выбрать стандартное состояние газа (его состояние при стандартном давлении $P^\circ = 1$ бар), то полученное уравнение можно переписать иначе (при этом пусть давление P_2 будет произвольным давлением P):

$$\Delta G = G - G^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}. \quad (2.30)$$

Безразмерную величину $\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$, стоящую под логарифмом, иногда называют **приведенным давлением**, а сам знаменатель

подлогарифмического выражения опускают, как бы подразумевая, что в данное выражение входит приведенное давление. Тогда энергию Гиббса 1 моль идеального газа можно выразить относительно некой стандартной величины, а уравнение (4.30) записать для i -го газа (компонента идеальной газовой смеси) в еще более простом виде:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln P_i. \quad (4.31)$$

4.4. Открытые системы, в которых осуществляются химические превращения

В предыдущем параграфе были рассмотрены однокомпонентные системы — системы, состоящие из единственного вещества. Это наиболее простой случай, поскольку количество вещества может быть неявным образом учтено в других параметрах системы, например, в ее объеме. В случае же если система содержит несколько компонентов (это могут быть как открытые системы переменного состава, так и системы, в которых протекают химические реакции), состав системы является таким же параметром, как и остальные, хорошо знакомые нам по предыдущим разделам, и должен быть формально учтен в явном виде. Так, например, энергия Гиббса многокомпонентной открытой системы, состоящей из i веществ, будет зависеть не только от давления и температуры, но и от количества вещества каждого компонента n_i :

$$G = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i). \quad (4.32)$$

С формальной точки зрения это также означает, что выражение полного дифференциала энергии Гиббса (уравнения (4.16) и (4.20)) для такой системы будет содержать i дополнительных слагаемых с частными производными:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (4.33)$$

Каждая частная производная $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$ в этом уравнении выражает зависимость энергии Гиббса системы от содержания i -го компонента, является коэффициентом пропорциональности между

бесконечно малым изменением содержания данного компонента и соответствующим бесконечно малым изменением свободной энергии. Данная производная называется **химическим потенциалом** i -го компонента и обозначается μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}. \quad (4.34)$$

Физический смысл химического потенциала можно сформулировать как:

— работу по добавлению к конечной по размеру системе бесконечно малого количества i -го компонента при постоянстве давления, температуры и состава системы;

— работу по добавлению 1 моль i -го компонента к бесконечно большой системе при постоянстве давления, температуры и состава системы.

Химический потенциал равен мольному изменению функции Гиббса, в силу чего производные химического потенциала по давлению и температуре равны мольным величинам производных энергии Гиббса:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i \partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P \partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \bar{V}_i, \quad (4.35)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i \partial T} \right)_{P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial T \partial n_i} \right)_{P, n_{j \neq i}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i, \quad (4.36)$$

где $\bar{V}_i$ — мольный объем i -го компонента; $\bar{S}_i$ — мольная энтропия i -го компонента.

Достаточно важным для дальнейшего рассмотрения будет являться зависимость химического потенциала идеального газа (компонента идеальной газовой смеси) от его парциального давления.

Парциальное давление газа в газовой смеси — это такое давление, которое имел бы газ, если бы он, будучи один, занимал тот же объем, что и газовая смесь. Парциальное давление газа представляет собой часть общего давления газовой смеси, которое создается конкретно данным газом: общее давление газовой смеси есть сумма парциальных давлений газов, ее составляющих.

Вывод данной зависимости совершенно аналогичен задаче, рассмотренной в конце § 4.3. В сущности, решение данной задачи и есть полученное ранее уравнение (4.31), поскольку оно было выведено из рассмотрения 1 моль идеального газа. То есть объем, входящий в уравнение (4.28), есть мольный объем, а рассчитанное таким образом изменение энергии Гиббса является мольным изменением энергии Гиббса. Иначе говоря, уравнение (4.31) можно переписать в виде:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_i. \quad (4.37)$$

Для чистых веществ в конденсированном состоянии (чистые жидкости и твердые тела) химический потенциал равен своему стандартному значению:

$$\mu_i = \mu_i^\circ, \quad (4.38)$$

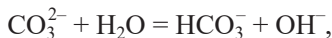
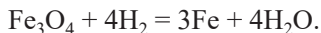
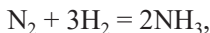
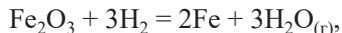
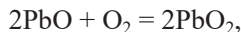
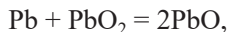
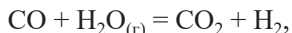
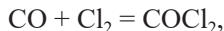
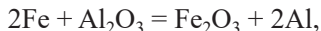
а для веществ, являющихся компонентом раствора, зависит от концентрации этого вещества в растворе. Однако точный вид последней зависимости зависит от выбора стандартного состояния компонента, что является предметом более глубокого рассмотрения термодинамики растворов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

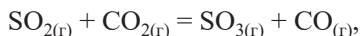
1. В чем недостаточность энтропии для использования ее в качестве критерия направленности самопроизвольных процессов?
2. Покажите, какие термодинамические функции и в каких условиях могут быть использованы в качестве критериев направленности для процессов химических взаимодействий.
3. Каким образом выбирается стандартное состояние?
4. Как можно оценить направление самопроизвольного протекания процесса с помощью таблиц стандартных термодинамических величин?
5. Что такое химический потенциал компонента? Дайте формулировку и запишите аналитическое выражение.

ЗАДАЧИ

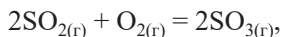
1. Пользуясь табличными данными, вычислите изменение энергии Гиббса при стандартных условиях и укажите, в каком направлении будут самопроизвольно протекать следующие процессы:



2. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса для следующей реакции:



и укажите направление самопроизвольного ее протекания в этих условиях, если известно, что:

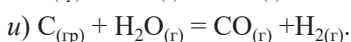
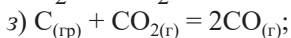
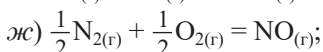
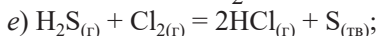
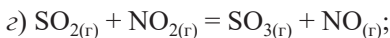
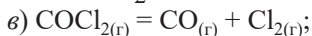
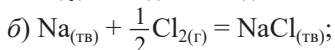
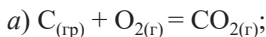


$$\Delta_r G_{298}^\circ = -140,37 \text{ кДж},$$



$$\Delta_r G_{298}^\circ = +514,58 \text{ кДж}.$$

3. Пользуясь значениями $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$, вычислите $\Delta_r G^\circ$ следующих реакций:



4. Рассчитайте стандартные изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для реакции



Возможно ли самопроизвольное протекание этого процесса в стандартных условиях при 298 К? Оцените температуру разложения карбоната кальция при давлении углекислого газа 1 атм.

5. Рассчитайте стандартные изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для реакции



Возможно ли самопроизвольное протекание этого процесса в стандартных условиях при 298 К? Оцените температуру разложения карбоната бария при давлении углекислого газа 1 атм.

Глава 5

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Условие химического равновесия для открытых систем, в которых протекают химические реакции

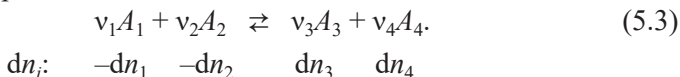
Выше было показано, что свободная энергия Гиббса системы зависит от ее состава. Таким образом, величина изменения свободной энергии в некотором процессе определяется изменением не только внешних параметров (давления и температуры), но и состава — dn_i (пропорционально химическим потенциалам, μ_i , отдельных ее компонентов):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5.1)$$

Достижению состояния равновесия в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const} \Rightarrow dT = 0, dP = 0$) отвечает условие равенства нулю изменения свободной энергии Гиббса ($dG = 0$). Таким образом, из уравнения (5.1) следует, что в открытой многокомпонентной системе при $P, T = \text{const}$ условие достижения состояния равновесия можно сформулировать следующим образом:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (5.2)$$

Важным отличием многокомпонентной системы без химической реакции от аналогичной системы, в которой химическая реакция протекает, является тот факт, что содержание компонентов системы в последней не может изменяться произвольно. Изменения содержания отдельных компонентов (dn_i) связаны между собой уравнением химической реакции. Рассмотрим следующий пример абстрактной химической реакции:



Как и во всякой химической реакции, в приведенном примере исходные вещества расходуются, а продукты реакции образуются

(что отражено в знаках перед величинами изменения содержания). Соотношение между величинами изменения отдельных компонентов определяется стехиометрией данной реакции. Так, согласно уравнению (5.3), для образования ν_3 частиц вещества A_3 необходимо затратить строго ν_1 частиц A_1 и ν_2 частиц A_2 . Одинаковым же для всех участников реакции будет только отношение изменения содержания вещества к стехиометрическому коэффициенту. Для приведенного примера можно записать:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = -\frac{dn_3}{\nu_3} = -\frac{dn_4}{\nu_4}. \quad (5.4)$$

Данный результат можно распространить и на произвольную химическую реакцию. Таким образом, отношение бесконечно малого изменения содержания любого компонента к своему стехиометрическому коэффициенту в некоторой реакции будет представлять собой бесконечно малую величину, которая отражает непосредственно степень протекания реакции безотносительно к рассматриваемому компоненту участника реакции:

$$\pm \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi. \quad (5.5)$$

Величину ξ называют *координатой химической реакции*, или *химической переменной*. Она представляет собой некоторое число, величина которого, в сущности, отражает конкретный состав системы в определенный момент протекания химической реакции. Данную величину удобно использовать для выражения содержания компонента системы в произвольный момент времени протекания химической реакции. Можно проинтегрировать уравнение (5.5) в пределах от начала реакции (которому соответствует координата $\xi = 0$ и начальное содержание i -го компонента, $n_{0,i}$) до некоторого произвольного момента протекания реакции и выразить содержание некоторого компонента следующим образом:

$$\Delta n_i = n_i - n_{0,i} = \pm \nu_i \int_0^{\xi} d\xi = \pm \nu_i \xi, \quad (5.6)$$

$$n_i = n_{0,i} \pm \nu_i \xi. \quad (5.7)$$

Введение координаты химической реакции как способа выражения состава системы позволяет уменьшить до одной количество переменных, от которых формально зависит свободная энергия системы, а также преобразовать уравнение (5.2) путем выражения dn_i из уравнения (5.5). Если условиться, что знаки стехиометрических коэффициентов в последнем уравнении зависят от положения вещества в реакции (т. е. продуктам реакции соответствуют $v_i > 0$, а реагентам, напротив, $v_i < 0$), то уравнение (5.2) можно преобразовать к достаточно простому виду:

$$\left[\sum_i v_i \mu_i \right] d\xi = 0, \quad (5.8)$$

а энергию Гиббса системы с химической реакцией вообще рассматривать не как функцию $(i + 2)$ переменных (уравнение (4.32)), а как функцию только трех переменных:

$$G = f(P, T, \xi). \quad (5.9)$$

Полный дифференциал энергии Гиббса тогда можно представить в виде:

$$dG = -SdT + VdP + \left[\sum_i v_i \mu_i \right] d\xi. \quad (5.10)$$

Наконец, из уравнения (5.8) непосредственно следует и *условие химического равновесия*:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum_i v_i \mu_i = 0. \quad (5.11)$$

Если считать стехиометрические коэффициенты строго положительными, т. е. учитывать знак продуктов и реагентов, можно получить более наглядный вид этого условия:

$$\sum_j v_j \mu_j - \sum_i v_i \mu_i = 0 \Leftrightarrow \sum_j v_j \mu_j = \sum_i v_i \mu_i, \quad (5.12)$$

где индексы j и i соответствуют продуктам реакции и реагентам. То есть состоянию химического равновесия соответствует равенство суммы химических потенциалов продуктов реакции и реагентов, взвешенных своими стехиометрическими коэффициентами.

Самопроизвольному же протеканию реакции соответствует условие $(dG)_{P,T} < 0$, тогда, с учетом уравнения (5.10), получим:

$$\sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \Leftrightarrow \sum_j \nu_j \mu_j < \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (5.13)$$

Такая запись достаточно наглядно показывает, что с точки зрения термодинамики химическая реакция протекает самопроизвольно в том случае, если сумма химических потенциалов исходных веществ больше суммы химических потенциалов продуктов реакции. В процессе химической реакции происходит выравнивание этой разницы химических потенциалов и завершается реакция состоянием равновесия, которому соответствует условие (5.12).

5.2. Термодинамический вывод закона действующих масс

Полученные соотношения позволяют определить состав системы в состоянии равновесия. В изобарно-изотермических условиях уравнение (5.10) можно записать в виде:

$$(dG)_{P,T} = \left[\sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i \right] d\xi. \quad (5.14)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от $\xi = 0$ (что соответствует исходному составу системы) до $\xi = 1$ (что соответствует полному протеканию реакции слева направо) при постоянных парциальных давлениях участников реакции (и строго положительных стехиометрических коэффициентах) позволяет получить следующее уравнение:

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (5.15)$$

Вначале ограничимся рассмотрением химической реакции, в которой все участники являются газами. В таком случае химический потенциал каждого участника связан с его содержанием через парциальное давление. Подставив уравнение (4.37) в уравнение (5.15), получим:

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \left(\mu_j^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_j \right) - \sum_i \nu_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_i \right), \quad (5.16)$$

$$\Delta_r G = \left[\sum_j \nu_j \mu_j^\circ - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \right] + \left[\sum_j \nu_j RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_j - \sum_i \nu_i RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_i \right]. \quad (5.17)$$

Можно заметить, что выражение в первых квадратных скобках аналогично уравнению (5.15), но содержит внутри только стандартные химические потенциалы участников реакции, т. е. представляет собой *стандартное изменение энергии Гиббса реакции*:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ. \quad (5.18)$$

Выражение (5.17) можно преобразовать (учитывая постоянство температуры и свойства логарифма) таким образом:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \left[\sum_j \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_j^{\nu_j} - \sum_i \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_i^{\nu_i} \right], \quad (5.19)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_j \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_j^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{P}{P^\circ} \right)_i^{\nu_i}}. \quad (5.20)$$

Полученное уравнение (5.20) показывает связь энергии Гиббса химической реакции с парциальными давлениями ее участников. Выражение под натуральным логарифмом представляет собой дробь, числитель которой есть произведение приведенных парциальных давлений продуктов реакции (в степенях своих стехиометрических коэффициентов), а знаменатель — произведение приведенных парциальных давлений реагентов (также в степенях стехиометрических коэффициентов).

По уравнению (5.20) можно оценить самопроизвольность протекания любой химической реакции в газовой фазе на основе термодинамических данных и актуальных парциальных давлений участников реакции. Стандартное изменение энергии Гиббса, $\Delta_r G^\circ$, можно рассчитать по уравнению (4.9) из величин стандартного теплового эффекта и стандартного изменения энтропии реакции (в том числе

из стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий участников). Данная величина стандартной энергии Гиббса реакции не зависит от состава системы, она зависит только от температуры (так же, как от температуры зависят тепловые эффекты и изменения энтропии реакции) и природы реагирующих и образующихся веществ. Второе же слагаемое, содержащее парциальные давления участников реакции, зависит от состава системы. Соотношение между парциальными давлениями отдельных компонентов, согласно уравнению (5.20), определяет величину изменения энергии Гиббса реакции и, следовательно, самопроизвольность ее протекания.

Всего возможны три различные ситуации. Если соотношение парциальных давлений таково, что $\Delta_r G$, согласно уравнению (5.20), представляет собой отрицательную величину, то реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если же соотношение парциальных давлений соответствует положительному значению $\Delta_r G$, то реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не может, однако самопроизвольно протекает обратная реакция.

Наконец, соотношение парциальных давлений участников реакции может быть таким, при котором $\Delta_r G = 0$, что отвечает состоянию устойчивого равновесия в системе. Тогда из уравнения (5.20) следует:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_j \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P^\circ} \right)_j^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P^\circ} \right)_i^{v_i}} \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{\prod_j \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P^\circ} \right)_j^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P^\circ} \right)_i^{v_i}}. \quad (5.21)$$

Это уравнение связывает соотношение парциальных давлений участников химической реакции в состоянии равновесия и называется *уравнением изотермы химической реакции*. Соотношение равновесных парциальных давлений, в том виде, в котором оно входит в выражение (5.21), называется *константой равновесия*, K_P :

$$K_P = \frac{\prod_j \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P^\circ} \right)_j^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P^\circ} \right)_i^{v_i}}, \quad (5.22)$$

и выражает так называемый *закон действующих масс*. С учетом определения константы равновесия уравнение изотермы (5.21) может быть записано более лаконично:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (5.23)$$

Из уравнения изотермы химической реакции следует, что константа равновесия (соотношение равновесных парциальных давлений) однозначно определяется стандартным изменением энергии Гиббса химической реакции, т. е., в сущности, стандартными химическими потенциалами участников реакции (зависящими от температуры и природы веществ). Константа равновесия любой химической реакции является одной из важнейших ее характеристик.

Здесь также необходимо обозначить два достаточно важных момента. Во-первых, как можно заметить из определения константы равновесия (уравнение (5.22)), последняя является величиной безразмерной, поскольку парциальные давления участников реакции входят в ее выражение приведенными к стандартному давлению (т. е. являются также безразмерными величинами). Во-вторых, константа равновесия *не зависит от общего давления* в системе, а *зависит только от температуры*. Хотя изменение обоих этих параметров приводит к смещению положения равновесия в системе (т. е. к изменению равновесного состава системы), однако это влияние имеет несколько различную природу. Изменение общего давления не влияет на величину $\Delta_r G^\circ$, а следовательно — и на величину K_p . Изменение температуры, напротив, напрямую влияет на величину $\Delta_r G^\circ$, а следовательно — и на величину константы равновесия.

Хотя парциальные давления участников реакции непосредственно связаны с количеством их вещества, эта связь не вполне четко прослеживается из уравнения (5.22). Можно получить несколько других выражений-следствий из константы равновесия, более ясно выражающих именно состав системы в состоянии химического равновесия.

Если рассматривать смесь газообразных участников реакции как идеальную газовую смесь, то парциальное давление каждого газа

можно выразить через его молярную концентрацию c_i . Из уравнения состояния идеального газа (1.2) следует, что:

$$P_i V = n_i RT,$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT. \quad (5.24)$$

Подстановка уравнения (5.24) в уравнение (5.22) позволяет получить следующее уравнение:

$$K_P = \frac{\prod_j \left(\frac{c_{\text{равн}} RT}{P^\circ} \right)_j^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{c_{\text{равн}} RT}{P^\circ} \right)_i^{\nu_i}} = \frac{\prod_j c_{\text{равн},j}^{\nu_j}}{\prod_i c_{\text{равн},i}^{\nu_i}} \cdot \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu}, \quad (5.25)$$

где $\Delta \nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$ (разность сумм стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и реагентов), а соотношение равновесных концентраций газообразных участников реакций обычно обозначают как K_c :

$$K_c = \frac{\prod_j c_{\text{равн},j}^{\nu_j}}{\prod_i c_{\text{равн},i}^{\nu_i}}, \quad (5.26)$$

$$K_P = K_c \cdot \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{\Delta \nu}. \quad (5.27)$$

Нетрудно показать, что для реакций, происходящих без изменения числа молей газообразных веществ (т. е. при $\Delta \nu = 0$), $K_P = K_c$.

Помимо этого парциальное давление каждого газообразного участника реакции (также в рамках приближения идеальности газов) связано с его молярной долей — отношением числа молей данного газа к общему числу молей газов в смеси, $\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{общ}}}$, следующим образом:

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot \chi_i. \quad (5.28)$$

Это соотношение совершенно нетрудно получить из уравнения состояния идеального газа (1.2) и определения парциального давления газа в газовой смеси. Подстановка данного уравнения в уравнение (5.22) позволяет получить еще одно удобное выражение равновесного состава системы:

$$K_P = \frac{\prod_j \left(\frac{P_{\text{общ}} \chi_{\text{равн},j}}{P^\circ} \right)^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{P_{\text{общ}} \chi_{\text{равн},i}}{P^\circ} \right)^{v_i}} = \frac{\prod_j \chi_{\text{равн},j}^{v_j}}{\prod_i \chi_{\text{равн},i}^{v_i}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ} \right)^{\Delta v}. \quad (5.29)$$

Соотношение мольных долей в состоянии равновесия обычно обозначают как K_x :

$$K_x = \frac{\prod_j \chi_{\text{равн},j}^{v_j}}{\prod_i \chi_{\text{равн},i}^{v_i}}, \quad (5.30)$$

$$K_P = K_x \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ} \right)^{\Delta v}. \quad (5.31)$$

Тот факт, что в уравнения (5.29) и (5.31) входит величина общего давления, ни в коем случае не означает, что константа равновесия K_P зависит от него. Как уже было сказано выше, константа равновесия зависит *только от температуры!* Напротив, это выражение показывает, что изменение общего давления газообразной смеси приводит к соответственному изменению величины K_x , т. е. к изменению соотношения равновесных мольных долей участников реакции (смещению положения равновесия). Более ясно это можно показать, если переписать уравнение (5.31) в виде:

$$K_x = \underbrace{K_P}_{\text{const}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ} \right)^{-\Delta v}. \quad (5.32)$$

Более подробно влияние общего давления на положение химического равновесия будет рассмотрено в § 5.6. Наконец, мольные доли газообразных участников, входящие в уравнение (5.29), можно расписать по определению как $\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{общ}}}$, и получить выражение, связывающее константу равновесия K_P с количеством вещества каждого газообразного участника реакции в состоянии равновесия:

$$K_P = \frac{\prod_j n_{\text{равн},j}^{v_j}}{\prod_i n_{\text{равн},i}^{v_i}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v}. \quad (5.33)$$

Аналогично соотношению равновесных количеств вещества участников реакции можно обозначить как K_n :

$$K_n = \frac{\prod_j n_{\text{равн}, j}^{v_j}}{\prod_i n_{\text{равн}, i}^{v_i}}, \quad (5.34)$$

$$K_p = K_n \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v}, \quad (5.35)$$

$$K_n = \underbrace{K_p}_{\text{const}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{-\Delta v}. \quad (5.36)$$

Последнее уравнение показывает, что соотношение количеств вещества участников реакции (K_n) зависит также и от общего числа молей газообразных веществ в смеси. Таким образом, на положение равновесия химической реакции можно воздействовать не только введением или удалением отдельных участников реакции, но и введением в газовую смесь инертной добавки — газа, не участвующего в химической реакции, но влияющего на парциальные давления остальных газов. Нетрудно показать два возможных варианта данного случая.

Если общее давление газовой смеси поддерживается постоянным ($P_{\text{общ}} = \text{const}$), то направление смещения равновесия определяется знаком Δv . Если в результате протекания химической реакции число молей газообразных веществ увеличивается ($\Delta v > 0$), то увеличение общего числа молей газов (вследствие введения инертной добавки) приводит к росту K_n , т. е. увеличению количества продуктов реакции (смещению равновесия вправо). Напротив, если $\Delta v < 0$, то введение инертной добавки приводит к уменьшению K_n , т. е. к смещению равновесия в сторону реагентов. Очевидно, если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то $K_n = K_p = \text{const}$, т. е. введение инертной добавки не будет оказывать никакого влияния на положение равновесия.

Из уравнения состояния идеального газа (1.2) для газовой смеси следует:

$$\frac{P_{\text{общ}}}{n_{\text{общ}}} = \frac{RT}{V}. \quad (5.37)$$

Если постоянным поддерживается объем газовой смеси, то отношение общего давления к числу молей газов постоянно. Из этого

следует второй случай для рассмотрения введения инертной добавки. При проведении химической реакции в условиях $V = \text{const}$ постоянной величиной будет и соотношение K_n :

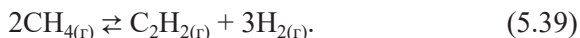
$$K_n = \underbrace{K_p}_{\text{const}} \cdot \left(\frac{RT}{P^\circ V} \right)^{-\Delta\nu} = K_p \cdot \text{const}' = \text{const}''. \quad (5.38)$$

Иными словами, введение инертной добавки не будет оказывать никакого влияния на соотношение продуктов реакции и реагентов (на положение равновесия), поскольку введение инертного газа при постоянном объеме газовой смеси приводит к пропорциональному росту общего давления и в итоге — к постоянству соотношения участников реакции.

5.3. Использование стандартных термодинамических величин для оценки константы равновесия

Выше было показано, что константа равновесия K_p однозначно определяется стандартным изменением энергии Гиббса химической реакции, $\Delta_r G^\circ$, по уравнению (5.23). Соответственно, задача о нахождении величины константы равновесия из термодинамических данных сводится к вычислению стандартной энергии Гиббса, т. е., в сущности, к ее вычислению по уравнению (4.9). Использование уравнения (4.9) подразумевает отыскание стандартного теплового эффекта реакции и стандартного изменения энтропии реакции. Вычисление двух последних величин уже было рассмотрено нами ранее: стандартный тепловой эффект можно вычислить, используя следствия из закона Гесса (по теплотам образования или сгорания участников реакции), а изменение энтропии — используя табличные значения стандартной абсолютной энтропии веществ.

Рассмотрим пример таких типичных термодинамических расчетов. Пусть необходимо рассчитать константу равновесия при $T = 298 \text{ K}$ для следующей газофазной химической реакции:



Согласно вышесказанному, для вычисления теплового эффекта и изменения энтропии необходимы значения стандартных теплот образования метана, ацетилен и водорода, а также их абсолютные стандартные энтропии:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
CH _{4(r)}	-74,809	186,31
C ₂ H _{2(r)}	+226,647	200,83
H _{2(r)}	0	130,52

Соответственно, тепловой эффект реакции (5.39) и изменение энтропии равны:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_{2(r)}) + \Delta_f H_{298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) - 2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ (\text{CH}_{4(r)}),$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3 \cdot 0 + 226,647 - 2 \cdot (-74,809) = 375,265 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 3 \cdot S_{298}^\circ (\text{H}_{2(r)}) + S_{298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) - 2 \cdot S_{298}^\circ (\text{CH}_{4(r)}),$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 3 \cdot 0,13052 + 0,20083 - 2 \cdot 0,18631 = 0,21977 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тогда стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К, согласно уравнению (4.9), равно:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ,$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 376,265 - 298 \cdot 0,21977 = 310,774 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Наконец, из уравнения (5.23) следует, что:

$$K_P = \exp \left(\frac{-\Delta_r G_{298}^\circ}{R \cdot 298} \right),$$

$$K_P = \exp \left(\frac{-310774}{8,314 \cdot 298} \right) = 3,34 \cdot 10^{-55}.$$

Как можно заметить, сильно положительному значению $\Delta_r G_{298}^\circ$ (несамопроизвольной химической реакции в стандартных условиях) соответствует $K_P \ll 1$. С учетом определения константы равновесия (уравнение (5.22)) это означает, что равновесные парциальные давления продуктов реакции (5.39) в данных условиях пренебрежимо

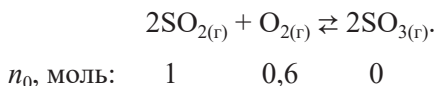
малы, по сравнению с равновесными парциальными давлениями реагентов. Иными словами, равновесие данной реакции при температуре 298 К крайне сильно смещено влево.

5.4. Расчет константы равновесия и выхода продуктов реакции

Определять константу равновесия можно не только по термодинамическим данным, но и по составу системы в состоянии равновесия, если такие данные известны нам (из эксперимента). Для проведения расчета нам необходимо связать равновесный состав системы с равновесными парциальными давлениями участников, т. е. воспользоваться уравнениями (5.27), (5.31) или (5.35), в зависимости от того, какая форма наиболее удобна для решения конкретной поставленной задачи. Рассмотрим пример подобных вычислений.

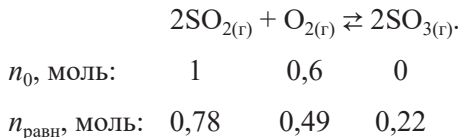
Пусть в реакторе при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1$ бар смешали 1 моль диоксида серы и 0,6 моль кислорода. После установления равновесия при температуре $T = 1000$ К содержание оксида серы (VI) оказалось равным 0,22 моль. Рассчитаем константу равновесия данной реакции.

Происходящий в реакторе процесс можно выразить следующим химическим уравнением и записать исходное состояние системы до протекания реакции:



Определим по уравнению реакции равновесные количества газообразных участников реакции. Поскольку известно, что к моменту наступления состояния равновесия реактор содержал 0,22 моль триоксида серы, то должно быть израсходовано эквивалентное количество реагентов. Согласно стехиометрии реакции, при образовании двух молекул триоксида серы расходуются две молекулы диоксида серы и одна молекула кислорода, соответственно, в реакцию вступило эквимолярное количество диоксида серы

(0,22 моль) и вдвое меньшее количество кислорода (0,11 моль). То есть в реакторе осталось $(1 - 0,22) = 0,78$ моль диоксида серы и $(0,6 - 0,11) = 0,49$ моль кислорода. Равновесный состав системы можно записать следующим образом:



Константа равновесия связана с равновесным содержанием каждого участника по уравнению (5.33). Для расчета по данному уравнению необходимо также вычислить общее число молей газобразных продуктов в состоянии равновесия и величину Δv (здесь и далее опущен индекс «равн» у соответствующих величин, но подразумеваются именно равновесные значения):

$$n_{\text{общ}} = n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_3} = 0,78 + 0,49 + 0,22 = 1,49 \text{ моль},$$

$$\Delta v = 2 - (2 + 1) = -1.$$

Подстановка известных величин в уравнение (5.33) позволяет получить искомую величину константы равновесия:

$$K_P = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v}.$$

$$K_P = \frac{0,22 \text{ моль}^2}{0,78^2 \text{ моль}^2 \cdot 0,49 \text{ моль}} \cdot \left(\frac{1 \text{ бар}}{1 \text{ бар} \cdot 1,49 \text{ моль}} \right)^{-1} = 0,2419.$$

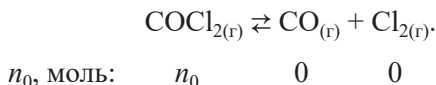
Можно решить и обратную задачу, т. е. определить равновесный состав системы на основе некоторых начальных условий и термодинамических данных (константы равновесия). Рассмотрим следующую задачу в качестве примера.

Пусть в реакторе при температуре $T = 550^\circ\text{C}$ протекает реакция диссоциации фосгена на угарный газ и молекулярный хлор. Константа равновесия данной реакции $K_P = 1,445$, а общее давление в реакторе поддерживается постоянным и равно 1 бар. Рассчитаем равновесную степень диссоциации фосгена.

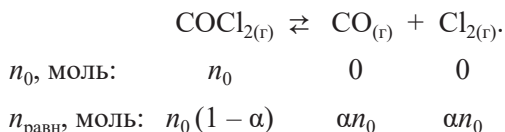
Здесь необходимо напомнить, что из себя представляет величина степени диссоциации. **Степень диссоциации** (обычно обозначается как α) — это отношение числа распавшихся частиц ($n_{\text{дисс}}$) к исходному числу частиц (n_0):

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_0}. \quad (5.40)$$

Протекающий в реакторе процесс и исходное состояние системы можно записать следующим образом:



Пусть к моменту наступления равновесия некоторая доля исходного количества фосгена, α , продиссоциировала. Следовательно, продиссоциировало αn_0 моль фосгена и, согласно стехиометрии реакции, образовалось по αn_0 каждого продукта распада. Оставшееся в состоянии равновесия количество фосгена, соответственно, равно $n_0 - \alpha n_0 = n_0(1 - \alpha)$:



Следовательно, общее количество газообразных веществ в системе равно:

$$n_{\text{общ}} = n_0(1 - \alpha) + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0(1 + \alpha),$$

а величина $\Delta v = +1$. Данный равновесный состав системы связан с константой равновесия уравнением (5.33):

$$K_P = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{\Delta v},$$

$$K_P = \frac{\alpha n_0 \cdot \alpha n_0}{n_0(1 - \alpha)} \cdot \left(\frac{1}{n_0(1 + \alpha)} \right)^1 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

Последнее уравнение представляет собой квадратное уравнение, решение которого позволяет легко получить равновесную степень

разложения $\alpha = 0,77$. То есть к моменту наступления равновесия распаду подверглось 77 % исходного количества фосгена.

5.5. Зависимость константы равновесия от температуры

Поскольку константа равновесия однозначно определяется стандартным изменением энергии Гиббса реакции, то и влияние температуры на ее величину определяется прежде всего влиянием температуры на $\Delta_r G^\circ$. Путем объединения уравнений (4.9) и (5.23) и некоторых преобразований нетрудно показать, что:

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p, \quad (5.41)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}. \quad (5.42)$$

В рамках приближения температурной независимости теплового эффекта реакции и изменения энтропии зависимость (5.42) можно рассматривать как линейную относительно $\ln K_p$ и обратной температуры:

$$\underbrace{\ln K_p}_y = -\underbrace{\frac{\Delta_r H^\circ}{R}}_{\text{const}} \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \text{const}', \quad (5.43)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial 1/T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}. \quad (5.44)$$

Из данных уравнений можно заметить, что влияние температуры на величину константы равновесия (и, следовательно, на положение равновесия) будет определяться знаком теплового эффекта реакции.

Для эндотермических реакций ($\Delta_r H^\circ > 0$) производная из уравнения (5.44) является отрицательной величиной, следовательно, увеличение температуры (что соответствует уменьшению величины $1/T$) приводит к увеличению константы равновесия (в силу монотонного возрастающего характера логарифмической функции), т. е. к смещению положения равновесия в сторону продуктов эндотермической реакции. Для экзотермических реакций ($\Delta_r H^\circ < 0$) производная

из уравнения (5.44) является положительной, т. е. увеличение температуры (уменьшение $1/T$) приводит к уменьшению величины K_p и смещению положения равновесия в сторону реагентов. Поскольку реакция, обратная экзотермической, является эндотермической, можно утверждать, что в общем случае увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону протекания эндотермической реакции, и наоборот.

5.6. Влияние давления на химическое равновесие

В отличие от температуры, изменение общего давления газовой смеси не влияет на величину константы равновесия. Однако изменение давления влияет на положение равновесия, что хорошо иллюстрируют уравнения (5.32) и (5.36):

$$K_x = \underbrace{K_p}_{\text{const}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ} \right)^{-\Delta\nu},$$

$$K_n = \underbrace{K_p}_{\text{const}} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{-\Delta\nu}.$$

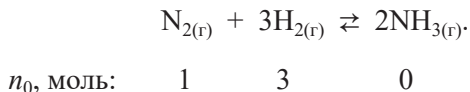
Направление смещения равновесия зависит от знака $\Delta\nu$. Если химическая реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ ($\Delta\nu = 0$), то $K_p = K_x = K_n = \text{const}$. Следовательно, изменение величины общего давления не оказывает влияния на положение равновесия.

Если в результате протекания химической реакции увеличивается число молей газообразных веществ ($\Delta\nu > 0$), то с увеличением давления уменьшаются K_x и K_n , что соответствует уменьшению числителя в правых частях уравнений (5.30) и (5.34) относительно знаменателя. Иными словами, уменьшаются количества вещества и мольные доли продуктов реакции, но увеличиваются количества и мольные доли реагентов, т. е. равновесие реакции смещается влево. Аналогично, если химическая реакция протекает с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta\nu < 0$), то увеличение давления приводит к увеличению K_x и K_n . Это соответствует увеличению

количества вещества и мольных долей продуктов реакции относительно мольных долей реагентов, т. е. смещению равновесия вправо. Таким образом, в обоих случаях увеличение давления смещает равновесие реакции в сторону образования меньшего количества газообразных веществ. Рассмотрим пример вычислений, иллюстрирующих влияние общего давления на положение равновесия.

Пусть при $T = 700 \text{ К}$ над катализатором пропускают смесь водорода (3 моль) и азота (1 моль), при этом образуется аммиак. Рассчитаем равновесный состав системы, если общее давление газовой смеси поддерживается равным 1 бар и 2 бар. Известно, что стандартная энтальпия образования аммиака равна: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_{3(\text{г})}) = -46,191 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а стандартная энтропия реакции образования аммиака равна: $\Delta_f S_{298}^\circ(\text{NH}_{3(\text{г})}) = -98,896 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Протекающий процесс синтеза аммиака и исходное состояние системы можно выразить следующим образом:



Рассчитаем константу равновесия этой реакции при 700 К. Для этого можем воспользоваться известными термодинамическими данными реакции образования аммиака и рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса при данной температуре, $\Delta_r G_{700}^\circ$. Заметим, однако, что известные нам термодинамические характеристики реакции образования аммиака относятся к реакции образования именно 1 моль аммиака, в то время как в описанном выше процессе образуется 2 моль аммиака. Соответственно, для данной реакции необходимо учитывать, что:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ,$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2 \cdot \Delta_f S_{298}^\circ.$$

В рамках предположения температурной независимости теплового эффекта реакции и изменения энтропии в рассматриваемом интервале температур ($\Delta_r H_{298}^\circ \approx \Delta_r H_{700}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ \approx \Delta_r S_{700}^\circ$) стандартное изменение энергии Гиббса можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta_r G_{700}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 700 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = (2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ) - 700 \cdot (2 \cdot \Delta_f S_{298}^\circ),$$

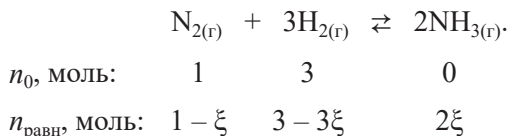
$$\Delta_r G_{700}^\circ = 2 \cdot (-46,191) - 700 \cdot 2 \cdot (-0,098896) = 46,07 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Из уравнения (5.23) далее можно найти величину константы равновесия:

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_{700}^\circ}{R \cdot 700}\right),$$

$$K_P = \exp\left(\frac{-46070}{8,314 \cdot 700}\right) = 3,65 \cdot 10^{-4}.$$

Для нахождения равновесного состава системы его вначале необходимо выразить в каком-либо виде. Наиболее просто это можно сделать с использованием координаты химической реакции: пусть к моменту наступления равновесия в системе прореагировало ξ моль азота. Соответственно, согласно стехиометрии реакции, во взаимодействие вступило 3ξ моль водорода и образовалось 2ξ моль аммиака. Тогда состав системы можно выразить следующим образом:



Общее число молей газообразных веществ в состоянии равновесия соответственно равно:

$$n_{\text{общ}} = (1 - \xi) + (3 - 3\xi) + 2\xi = 4 - 2\xi.$$

Как можно заметить, реакция протекает с уменьшением числа молей газообразных продуктов ($\Delta\nu = -2$).

Равновесный состав системы связан с константой равновесия (см. уравнение (5.33)):

$$K_P = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ n_{\text{общ}}} \right)^{\Delta\nu},$$

$$K_P = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ (4-2\xi)} \right)^{-2},$$

$$K_P = \frac{(2\xi)^2 (4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{P^\circ} \right)^{-2}.$$

Полученное уравнение представляет собой уравнение четвертой степени. Подстановкой в него величины общего давления $P_{\text{общ}} = 1$ бар и решением уравнения численными методами можно найти все четыре корня данного уравнения, из которых только один является допустимым, $\xi_{\text{равн}, P=1 \text{ бар}} = 4,12 \cdot 10^{-3}$. При аналогичной подстановке $P_{\text{общ}} = 2$ бар и решении уравнения получим равновесную координату химической реакции $\xi_{\text{равн}, P=2 \text{ бар}} = 8,24 \cdot 10^{-3}$. Этот результат иллюстрирует, что повышение общего давления в данном случае приводит к увеличению координаты химической реакции, т. е. к увеличению степени ее протекания и смещению равновесия вправо (в сторону образования меньшего количества газообразных продуктов).

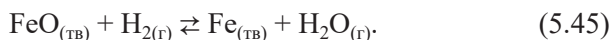
5.7. Химическое равновесие с участием конденсированных фаз

До этого момента рассматривались только такие химические реакции, в которых все участники являются газами. Однако существует огромное количество реакций, протекающих с участием веществ в конденсированном состоянии, т. е. в жидком или твердом. Возникает вопрос, как изменяется формальное термодинамическое описание таких процессов с точки зрения изменения их свободной энергии и характеристик равновесия (в том числе константы равновесия)?

На самом деле, все основные соотношения, полученные в § 5.2, сохраняют свою полную силу. Основное уравнение (5.20), связывающее изменение энергии Гиббса химической реакции с парциальными давлениями участников и выступающее центральным в дальнейшем выводе закона действующих масс, было получено, исходя из уравнения (5.15), согласно которому:

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Дальнейший вывод уравнения (5.20) был основан на подстановке в данное уравнение зависимости химического потенциала газа от его парциального давления. В то же время в § 4.4 мы упоминали, что для чистых веществ в конденсированной фазе химический потенциал равен своей стандартной величине (уравнение (4.38)). Из этого следует, что при подстановке химических потенциалов и при дальнейшем преобразовании уравнения (5.15) в последующих уравнениях (5.16) и (5.17) будет отсутствовать ряд слагаемых в соответствующих суммах — для тех веществ, которые относятся к конденсированному состоянию. Соответственно, и в уравнении (5.20) в выражение под логарифмом будут входить только парциальные давления газообразных участников реакции, а константа равновесия (и все производные от нее величины и способы выражения равновесного состава системы) будет содержать характеристики *только газообразных участников*. Для наглядности поясним это на примере следующей химической реакции с участием конденсированной фазы:



Изменение свободной энергии Гиббса в данном процессе определяется разностью сумм химических потенциалов участников:

$$\Delta_r G = \mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} - (\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{H}_2}). \quad (5.46)$$

Для газообразных участников химический потенциал зависит от их парциального давления (уравнение (4.37)), а для участников в твердой фазе — равен своему стандартному значению. Следовательно, можно записать:

$$\Delta_r G = (\mu_{\text{Fe}}^\circ + (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}})) - (\mu_{\text{FeO}}^\circ + (\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln P_{\text{H}_2})). \quad (5.47)$$

Разность сумм стандартных химических потенциалов также представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса, а после преобразования логарифмов можно получить выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}, \quad (5.48)$$

представляющее собой уравнение (5.20), записанное для реакции с участием конденсированной фазы. Приравняв к нулю величину $\Delta_r G$

и получив уравнение изотермы химической реакции, нетрудно показать, что константа равновесия в данном случае также будет иметь достаточно простой вид отношения равновесных парциальных давлений воды и водорода:

$$K_P = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{равн}}. \quad (5.49)$$

При дальнейшем выводе из константы равновесия величин, характеризующих равновесный состав системы (K_c , K_x , K_n), такие величины, как Δv (разность сумм стехиометрических коэффициентов) и $n_{\text{общ}}$ (общее число молей), также будут относиться только к газообразным веществам.

5.8. Метод комбинирования равновесий

Иногда достаточно удобным с практической точки зрения приемом нахождения констант равновесия является метод комбинирования равновесий. Этот метод уже был рассмотрен в § 2.4 применительно к тепловым эффектам реакций. Основной вывод заключался в том, что с химическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими, и выражать уравнение одного химического процесса как линейную комбинацию уравнений других процессов. При этом тепловой эффект реакции будет представлять собой линейную комбинацию тепловых эффектов данных процессов с теми же коэффициентами. Энергия Гиббса, с этой точки зрения, ничем не отличается от теплового эффекта, поскольку также является функцией состояния, т. е. не зависит от пути процесса. Следовательно, и энергию Гиббса одной реакции можно выражать как линейную комбинацию энергий Гиббса других реакций.

Если речь идет о стандартных энергиях Гиббса химических реакций, то такая линейная комбинация позволяет связывать между собой константы равновесия различных процессов. Линейную комбинацию стандартных энергий Гиббса (с некоторыми коэффициентами w_i) в общем виде можно выразить следующим образом:

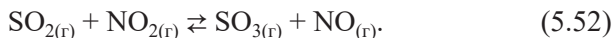
$$\Delta_r G^\circ = \sum_k w_k \cdot \Delta_r G_k^\circ. \quad (5.50)$$

С учетом уравнения изотермы химической реакции (5.23) данное уравнение можно преобразовать к виду:

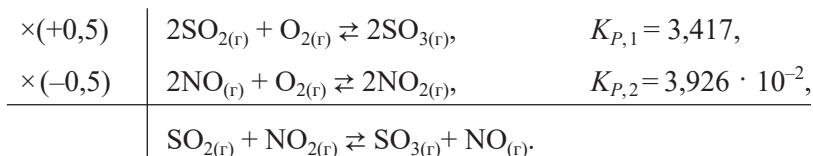
$$\begin{aligned} -RT \ln K_P &= \sum_k (-RT w_k \ln K_{P,k}), \\ \ln K_P &= \sum_k w_k \ln K_{P,k} = \sum_k \ln K_{P,k}^{w_k} = \ln \prod_k K_{P,k}^{w_k}, \\ K_P &= \prod_k K_{P,k}^{w_k}. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Таким образом можно находить неизвестные величины констант равновесия произвольных процессов по известным величинам констант равновесия других процессов. Приведем пример таких вычислений.

Пусть необходимо найти константу равновесия при $T = 727 \text{ K}$ для реакции



Известны константы равновесия следующих реакций при данной температуре:



Энергию Гиббса искомой реакции, следовательно, можно записать как

$$\Delta_r G^\circ = \frac{1}{2} \Delta_r G_1^\circ - \frac{1}{2} \Delta_r G_2^\circ. \quad (5.53)$$

Следовательно, согласно выражению (5.51), константу равновесия данной реакции можно представить в виде:

$$K_P = K_{P,1}^{\frac{1}{2}} \cdot K_{P,2}^{-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{K_{P,1}}{K_{P,2}}}. \quad (5.54)$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы критерии установления химического равновесия в системе? Запишите аналитическое выражение, отражающее состояние термодинамического равновесия.
2. Запишите уравнение изотермы химической реакции.
3. Что такое константы равновесия K_p, K_c ? Имеется ли связь между константой равновесия и термодинамическими функциями?
4. Как соотносятся между собой константы равновесия K_p и K_c ?
5. Какие факторы влияют на величину константы равновесия?
6. Запишите аналитическое выражение, отражающее влияние температуры на константе равновесия K_p .
7. Что называется степенью диссоциации вещества?
8. Каким образом можно сместить химическое равновесие?

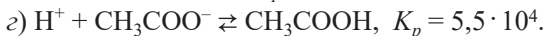
ЗАДАЧИ

1. Напишите выражения для констант равновесия K_p следующих обратимых химических реакций:

- а) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})};$
- б) $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})};$
- в) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})};$
- г) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{г})};$
- д) $\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})};$
- е) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})};$
- ж) $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})};$
- з) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})};$
- и) $\text{CaO}_{(\text{тв})} + 3\text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaC}_{2(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})};$
- к) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})};$
- л) $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}.$

2. По значению констант равновесия для перечисленных ниже систем определите, в каком случае реакция протекает наиболее полно, а в каком — наименее полно:

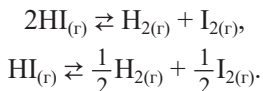
- а) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{г})}, K_p = 50;$
- б) $\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}, K_p = 10^7;$



3. В системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$ при температуре 300 К начальная концентрация CO и Cl_2 была равна $0,28 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Равновесная концентрация CO равна $0,20 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите константу равновесия K_c .

4. Найдите значение константы равновесия K_c для реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$, если при некоторой температуре исходные концентрации веществ A и B были равны $0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а равновесная концентрация вещества C — равна $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

5. При 444°C константа равновесия реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$ равна 50. Определите, чему равна константа равновесия реакции диссоциации HI при той же температуре. Будет ли различаться константа равновесия для этой реакции, записанной в различной форме:

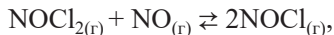


6. Некоторое количество двуокиси азота поместили в реактор, в котором при температуре 558 К установилось равновесие согласно реакции



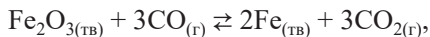
Равновесные концентрации NO_2 и NO составляют соответственно $0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите константу равновесия K_c , исходную концентрацию и степень диссоциации NO_2 .

7. Определите исходные концентрации NOCl_2 и NO и константу равновесия K_c химической реакции



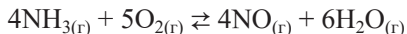
если при некоторой температуре равновесные концентрации NOCl_2 , NO и NOCl соответственно равно 0,05, 0,55 и 0,08 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (начальная концентрация NOCl равна нулю).

8. В состоянии равновесия, согласно реакции



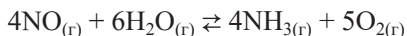
концентрация угарного газа была $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а углекислого газа — $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Вычислите исходную концентрацию угарного газа и константу равновесия реакции, если начальная концентрация CO_2 равна нулю.

9. Определите константу K_c реакции



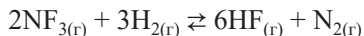
при некоторой температуре, если исходные концентрации аммиака и кислорода соответственно равны $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а после установления равновесия концентрация кислорода уменьшилась вдвое.

10. Для реакции



определите константу K_c , равновесную концентрацию аммиака и начальные концентрации ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) реагентов, если при некоторой температуре равновесная концентрация NO была $3,86 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, воды — $2,47 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и кислорода — $1,35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

11. Для реакции:

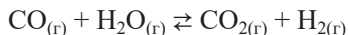


определите константу K_c , равновесную концентрацию фтороводорода и начальные концентрации ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) реагентов, если при некоторой температуре равновесная концентрация NF_3 составила $0,73 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, водорода — $1,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и азота — $1,36 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

12. В системе $\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ равновесие при 500 К установилось, когда исходная концентрация PCl_5 , равная $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, уменьшилась до $0,46 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите значения K_p и K_c этой реакции при указанной температуре.

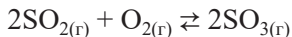
13. Чему при температуре 25°C равна константа равновесия обратной реакции, для которой значение $\Delta_r G^\circ$ в этих условиях составляет: а) $5,714 \text{ кДж}$; б) $-5,714 \text{ кДж}$?

14. При температуре 923 К константа равновесия системы



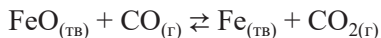
равна единице. Начальные концентрации CO_2 и H_2 были соответственно равны $0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех реагирующих веществ в момент равновесия.

15. Исходные концентрации SO_2 и O_2 в системе



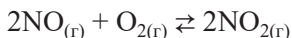
при некоторой температуре были соответственно равны $0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. К моменту установления равновесия концентрация SO_2 стала равной $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите равновесные концентрации остальных реагирующих веществ.

16. Константа равновесия реакции



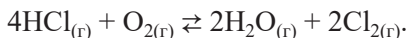
при температуре 1000°C равна $0,5$. Исходные концентрации CO и CO_2 были соответственно равны $0,07 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите их равновесные концентрации.

17. В реакторе при температуре 494°C смешаны NO и O_2 . Константа равновесия реакции



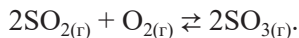
равна $2,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Равновесные концентрации NO и O_2 соответственно равны $0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте их начальные концентрации.

18. Процесс получения хлора окислением хлористого водорода протекает по следующей схеме:

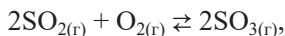


При смешении 1 моль хлороводорода с $0,48 \text{ моль}$ кислорода образуется $0,402 \text{ моль}$ хлора. Вычислите K_p , если в системе стандартное давление и температура 659 K .

19. В реакторе при некоторой температуре смешаны 4 моль оксида серы (IV) и 2 моль кислорода при давлении $3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$. После установления равновесия в смеси осталось 20% взятого SO_2 . Определите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, давление, при котором установилось равновесие, и константу K_p реакции

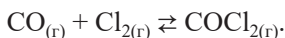
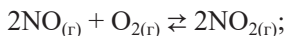
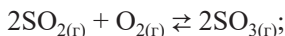


20. В реактор объемом 11,42 л введены 2,43 моль SO_2 и 2,17 моль O_2 . При некоторой температуре в системе установилось равновесие согласно уравнению реакции



при этом количество оксида серы (IV) уменьшилось на 1,85 моль. Рассчитайте константу равновесия.

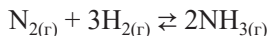
21. Пользуясь таблицами стандартных термодинамических величин, рассчитайте константы равновесия следующих реакций при температуре 298 К:



22. Для реакции $\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ при температуре 250 °С $K_p = 1,8 \cdot 10^5$ Па. Определите степень диссоциации PCl_5 при этой температуре и общем давлении в системе $1,013 \cdot 10^5$ Па.

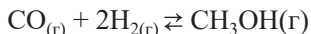
23. При температуре 823 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации фосгена на окись углерода и хлор равна 77 %. Определите K_p и K_c .

24. Рассчитайте общее давление, которое необходимо приложить к смеси, состоящей из трех частей H_2 и одной части N_2 (по объему), чтобы получить равновесную смесь, содержащую 10 % NH_3 (по объему) при температуре 400 °С. Константа равновесия для реакции



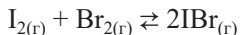
при данной температуре равна $1,6 \cdot 10^{-4}$ атм.

25. Константа равновесия K_p реакции



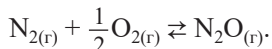
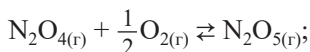
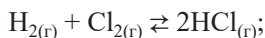
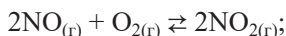
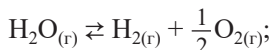
при температуре 500 К равна $6,09 \cdot 10^{-3}$ атм. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90 %-ным выходом, если CO и H_2 взяты в соотношении 1 : 2.

26. Для реакции

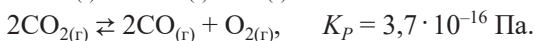


при температуре 25 °С константа равновесия K_P равна 0,164 атм. Газообразный бром вводится в сосуд, в котором находится избыток твердого йода. Давление 0,164 атм и температура 25 °С поддерживаются постоянными. Определите парциальные давления IBr и Br_2 при равновесии, считая, что давлением пара твердого йода можно пренебречь.

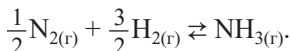
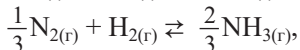
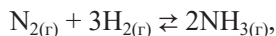
27. Во сколько раз различаются численные значения констант равновесия K_P и K_c при температуре 300 К для следующих реакций:



28. По известным значениям констант равновесия газовых реакций при температуре 1000 К вычислите константу равновесия при той же температуре для реакции $\text{SO}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{CO}$:

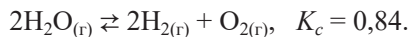


29. Реакция образования аммиака из простых веществ может быть записана следующими различными способами:

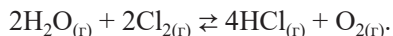


Будут ли численно различаться константы равновесия ($T = \text{const}$), записанные для этих трех реакций, и почему?

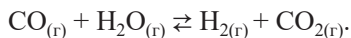
30. При постоянной температуре определены константы равновесия гомогенных реакций:



Рассчитайте K_c при той же температуре для следующей реакции:



31. При температуре 1396 К и давлении 1 атм степень диссоциации водяного пара на водород и кислород равна $0,567 \cdot 10^{-4}$, а степень диссоциации двуокиси углерода на окись углерода и кислород при тех же условиях составляет $1,551 \cdot 10^{-4}$. Определите на основании этих данных состав водяного газа, образовавшегося при указанной температуре из равных объемов окиси углерода и водяного пара, по уравнению реакции



Глава 6

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

6.1. Окислительно-восстановительные реакции

Прежде чем ввести ряд необходимых в дальнейшем электрохимических понятий, следует актуализировать некоторые базовые общехимические понятия и представления. Одним из центральных (и, возможно, наиболее важных) понятий в химии является понятие химической связи.

Атомы лишь немногочисленных химических элементов способны существовать устойчиво сами по себе, не вступая во взаимодействие с себе подобными. Большинство же атомов существуют только в некотором связанном состоянии с другими. Природа межатомной связи достаточно сложна и уходит корнями в квантовомеханическую природу субатомных частиц, т. е. частиц, составляющих атом: электронов и ядер. Сложность и глубина понятия химической связи, однако, не мешает нашему (достаточно простому) пониманию любой возникающей химической связи между атомами как результата взаимодействия внешних электронов (точнее, внешних электронных оболочек), составляющих атомы.

Суть всякой химической реакции так или иначе сводится к разрыву одних химических связей и образованию других, в процессе чего происходит некоторое пространственное перераспределение электронной плотности (вероятности нахождения электронов у ядер отдельных атомов) в системе. В силу того, что атомы различных химических элементов обладают различным электронным строением и различными электронными характеристиками, распределение электронной плотности в системе связанных атомов может быть совершенно различным.

В сильно упрощенном и ограниченном варианте это можно представить так. Если химическая связь образуется между парой (одной) одинаковых атомов (атомов одного химического элемента),

распределение электронной плотности в данной системе будет совершенно симметричным, и в таком случае обычно говорят о формировании ковалентной неполярной связи. Если же атомы различаются по своей природе и характеристикам (атомы разных химических элементов), то и распределение электронной плотности в паре связанных атомов не будет симметричным, а будет каким-либо другим и, что наиболее важно, неравномерным. Одни атомы по своей природе более «сильно» удерживают электроны вблизи своих ядер, т. е. обладают большей электроотрицательностью. Другие же, напротив, достаточно «легко» отдают свои внешние валентные электроны и обладают меньшей электроотрицательностью. В таком случае говорят о формировании ковалентной полярной связи или ионной связи, в зависимости от того, насколько выражена эта асимметрия в распределении электронов, участвующих в образовании связи.

Асимметричное перераспределение электронов при образовании химической связи можно вообще в пределе рассматривать просто как дискретную передачу электрона от одного атома к другому (пусть и происходящую обычно не в полной мере, а лишь в некоторой степени). При этом важно понимать, что при таком рассмотрении передача электрона с атома на атом изменяет их формальные заряды или их **степень окисления**. Собственно, степень окисления — это число электронов, которые атом или группа атомов принимает или отдает при образовании иона или ковалентной полярной связи. Если одна частица формально отдает один или несколько электронов другой частице, то говорят, что она **окисляется**, при этом ее степень окисления увеличивается. Если же частица принимает электрон от другой, то говорят о процессе **восстановления**, при котором происходит понижение ее степени окисления.

В рамках такого подхода всякое химическое взаимодействие, сопровождающееся значительным (не всегда так!) перераспределением электронной плотности на атомах можно формально охарактеризовать изменением степени окисления участвующих атомов. Химические реакции, в которых происходит изменение степени окисления атомов, называют **окислительно-восстановительными**.

К окислительно-восстановительным относится абсолютное большинство химических реакций.

Для того чтобы условная передача электрона между двумя частицами в процессе окислительно-восстановительной реакции произошла, необходим прямой контакт между этими частицами. Так, например, для образования двух молекул йодоводорода по реакции



исходные молекулы йода и водорода должны столкнуться в пространстве и каким-либо образом провзаимодействовать. Реальный механизм этого взаимодействия (т. е. наличие различных промежуточных его этапов) может быть неочевиден и сложен, однако одним из итогов формирования связи H–I можно считать формальную передачу одного электрона от менее электроотрицательного атома водорода к более электроотрицательному атому йода, что соответствует увеличению степени окисления атомов водорода с 0 до +1 и понижению степени окисления атомов йода от 0 до –1.

Провести окислительно-восстановительную реакцию можно и иным путем: осуществить передачу электрона от одной частицы к другой не напрямую, а опосредованно, через какой-либо материал, хорошо проводящий электроны. Например, через металлическую проволоку. Несколько упростив реальную ситуацию, можно сказать, что на одном «конце» такой проволоки будет происходить процесс отдачи электрона в проводник одной частицей, т. е. ее окисление. Этот процесс окисления можно формально записать следующим образом:



где Red^1 обозначает восстановленную форму частицы (с большим числом электронов относительно окисленной), а Ox^1 – окисленную форму (с меньшим числом электронов относительно восстановленной). На другом же «конце» будет происходить прием электрона из проводника другой частицей, т. е. ее восстановление:



Суммарный результат (с точки зрения изменения степени окисления частиц) окислительно-восстановительного процесса окажется совершенно таким же, как и в случае передачи электронов посредством прямого взаимодействия частиц Red^1 и Ox^2 . Однако процессы окисления и восстановления в данном случае как бы разведены в пространстве на два отдельных (выражаемых уравнениями (6.2) и (6.3)).

Этот способ проведения реакции интересен не только как мысленный эксперимент. Дело в том, что в таком процессе движение электрона от окисляющейся частице к восстанавливающейся по металлическому проводнику, по сути, означает появление в нем электрического тока (упорядоченного движения зарядов). Иными словами, протекающая окислительно-восстановительная реакция неизбежно сопровождается возникновением электрического тока. Такие реакции называют *электрохимическими*, а описанная система представляет собой так называемый гальванический элемент.

6.2. Гальванические элементы

Гальваническим элементом называют устройство, в котором энергия протекающей химической реакции преобразуется в электрическую энергию, или, другими словами, устройство, совершающее электрическую работу за счет протекания внутри химической реакции. Сами химические превращения происходят на электродах гальванического элемента, при этом любой гальванический элемент состоит как минимум из двух электродов, формирующих электрохимическую цепь. На одном из электродов протекает реакция окисления, такой электрод называют *анодом*. На другом электроде протекает реакция восстановления, и такой электрод называют *катодом*.

Каждый *электрод* в отдельности представляет собой гетерогенную систему, состоящую из приведенных в контакт проводников первого и второго рода. *Проводниками первого рода* называют материалы, обладающие электронной проводимостью, т. е. вещества, свободными носителями заряда в которых являются электроны. К числу проводников первого рода относят, например, металлы. *Проводниками второго рода* называют материалы, обладающие ионной

проводимостью, т. е. вещества, свободными носителями заряда в которых являются ионы, — это твердые и жидкие *электролиты*.

Поскольку система является гетерогенной, между проводниками первого и второго рода обязательно существует граница раздела фаз. Именно на этой границе и происходят процессы окисления и восстановления, образуются и расходуются заряженные частицы (ионы), и именно на ней вследствие данных превращений формируется скачок электрического потенциала (называемый просто *электродным потенциалом*), $\Delta\phi$. В качестве примера на рис. 6.1 представлено схематическое изображение медного электрода, состоящего из металлической меди (проводник первого рода) и водного раствора соли меди (электролит, проводник второго рода).

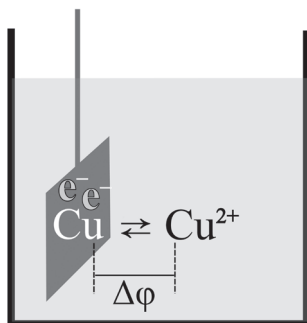


Рис. 6.1. Схематическое изображение окислительно-восстановительного равновесия и возникающего скачка потенциала на медном электроде (медь и водный раствор соли Cu^{2+})

В данном примере на границе раздела фаз может происходить восстановление ионов меди из раствора:



в результате чего металл приобретает некоторый положительный заряд, поскольку электроны передаются от металла к ионам меди. Возможна и обратная ситуация — окисление металлической меди до ионов Cu^{2+} и выход последних в объем раствора:



В результате этого электроны, напротив, остаются в металле, вследствие чего последний приобретает некоторый отрицательный заряд. В обоих описанных случаях между металлом (проводником первого рода) и электролитом (проводником второго рода) происходит локальное разделение заряда, т. е. скачок электрического потенциала.

Электродный потенциал возникает на фазовых границах в обоих электродах гальванического элемента, причем неодинаковый по своей величине. Экспериментально измерить его величину для отдельно взятого электрода невозможно, поскольку невозможно измерить разность потенциалов в двух точках, находящихся в различных фазах, однако можно измерить разность потенциалов между двумя электродами. Разность формирующихся электродных потенциалов в электрохимической цепи является движущей силой переноса заряженных частиц, т. е. причиной возникновения в цепи электрического тока. Разность потенциалов, которая формируется в *обратимо* работающем гальваническом элементе, называют *электродвижущей силой* (ЭДС) и обозначают буквой E . ЭДС гальванического элемента является его основной характеристикой и определяется как разность равновесных потенциалов катода и анода гальванического элемента (φ_k и φ_a соответственно):

$$E = \varphi_k - \varphi_a. \quad (6.6)$$

Рассмотрим один из классических примеров гальванического элемента — элемент Даниэля — Якоби, состоящий из медного и цинкового электродов. Схематическое изображение такой ячейки представлено на рис. 6.2.

Медный электрод уже был рассмотрен выше: он представляет собой металлическую медь (проводник первого рода), опущенную в раствор сульфата меди (проводник второго рода, электролит). В схематических записях гальванических элементов медный электрод записывают так:



либо так:



Данная запись отражает строение электрода и обозначает приведенные в контакт друг с другом проводник первого рода (медь) и проводник второго рода (электролит, раствор соли меди). Вертикальная черта в записи обозначает наличие между этими проводниками скачка потенциала.

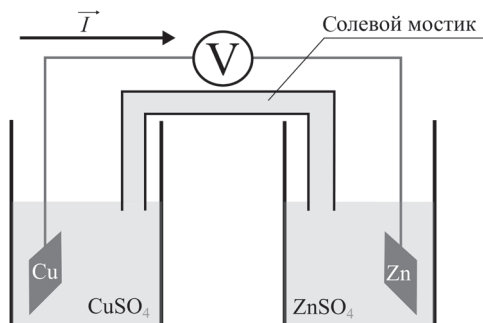


Рис. 6.2. Схематическое изображение гальванического элемента Даниэля — Якоби: стрелкой $\vec{I}$ показано направление электрического тока (движение условного положительного заряда) во внешней цепи

На данном электроде протекает процесс восстановления ионов меди из раствора (уравнение (6.4)), т. е. он является катодом в элементе Даниэля — Якоби.

Цинковый электрод, в сущности, аналогичен медному и представляет собой металлический цинк (проводник первого рода), опущенный в раствор сульфата цинка (проводник второго рода). Соответственно, и условная запись цинкового электрода аналогична таковой для медного:



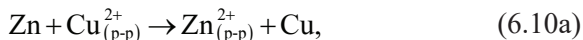
или:



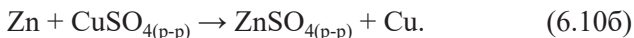
На цинковом электроде происходит реакция окисления металлического цинка:



т. е. цинковый электрод является в данном элементе анодом. Суммарно же в гальваническом элементе протекает следующая окислительно-восстановительная реакция, которую нетрудно получить суммированием уравнений (6.4) и (6.9):



или же в полном виде (с учетом противоионов):



Схематическая запись гальванического элемента составляется из записей отдельных электродов (по типу уравнений (6.7) и (6.8)) таким образом:

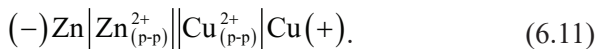
— начало и конец записи соответствуют концам внешней цепи элемента;

— в центральной части схемы указываются проводники второго рода и контакт между ними;

— в левой части записывается анод, а в правой — катод.

На концах внешней цепи зачастую также обозначают полярность элемента символами «+» и «-». Выбор знаков соответствует направлению протекания электрического тока во внешней цепи. На катоде протекает реакция восстановления, соответственно, для протекания этой реакции необходим подвод электронов из внешней цепи. На аноде, напротив, протекает реакция окисления, следовательно, во внешнюю цепь подаются электроны с анода. Поток электронов (отрицательно заряженных), таким образом, направлен от анода к катоду. Поскольку за направление электрического тока выбирают направление движения положительного заряда, формально ток в гальваническом элементе направлен, наоборот, от катода к аноду. Следовательно, катоду соответствует условный знак «+», а аноду — «-».

С учетом вышесказанного, схему элемента Даниэля — Якоби можно записать следующим образом:



Двойная вертикальная черта между электродами (иногда называемыми полуэлементами) в данной записи обозначает отсутствие

скачка потенциала на контакте между проводниками второго рода. Или, строго говоря, означает то, что скачок потенциала между ними устранен. Это достигается использованием так называемого «солевого мостика», соединяющего электролиты в гальваническом элементе.

Вообще, «солевой мостик» в гальваническом элементе играет различную роль. Во-первых, он используется во всех случаях, поскольку между электродами необходим электрический и материальный контакт, обеспечивающий перемещение заряда (заряженных частиц, ионов) внутри гальванического элемента. Во-вторых, «солевой мостик» не должен допускать смешивание электролитов между собой. Наконец, правильный выбор материала «солевого мостика» обеспечивает устранение возникающего диффузионного потенциала между электролитами. В классических вариантах «солевой мостик» представляет собой гель, содержащий хлорид калия. Гелеобразность материала препятствует смешению электролитов, а содержание внутри геля хлорида калия в качестве электролита, с одной стороны, создает электрический контакт, а с другой — препятствует возникновению диффузионного потенциала (объяснение этого явления мы опустим).

Как было указано выше, основной характеристикой гальванического элемента является разность потенциала на его концах, а точнее — его электродвижущая сила (ЭДС). При этом, по определению, ЭДС вводится для обратимо работающего гальванического элемента. Это означает, что процесс (химическая реакция), протекающий в гальваническом элементе, является термодинамически обратимым. С учетом того, что гальванический элемент не является простейшей системой (поскольку совершает электрическую работу), для элемента, работающего в изобарно-изотермических условиях, согласно уравнению (4.14), справедливо равенство:

$$-\Delta G = W_{\text{эл}}. \quad (6.12)$$

Основным процессом, протекающим в гальваническом элементе, является химическая реакция. Таким образом, изменение свободной энергии системы происходит в результате реакции. То есть

в уравнении (6.12) $\Delta G = \Delta_r G$. С точки зрения термодинамики именно за счет убыли свободной энергии Гиббса химической реакции гальванический элемент совершает полезную электрическую работу, величина которой связана с возникающей разностью потенциалов (ЭДС, E , в случае обратимо работающего элемента) следующим образом:

$$W_{\text{эл}} = \underbrace{zF}_q E, \quad (6.13)$$

где z — число электронов, участвующих в процессе протекания химической реакции на один шаг; $F = 96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$. Произведение zF является по своему смыслу зарядом z молей электронов, поскольку рассматриваются процессы и их количественные характеристики в системах, имеющих размер (по количеству вещества) порядка моля, а не отдельных частиц. Объединением уравнений (6.12) и (6.13) нетрудно получить важное соотношение между ЭДС обратимо работающего гальванического элемента и изменением энергии Гиббса протекающей химической реакции:

$$\Delta_r G = -zFE. \quad (6.14)$$

Как можно заметить, положительным значениям ЭДС соответствуют отрицательные значения изменения энергии Гиббса реакции, т. е. самопроизвольно протекающая в гальваническом элементе реакция. Напротив, если ЭДС некоторого гальванического элемента отрицательна в выбранном направлении, то соответствующая элементу реакция не протекает самопроизвольно, а самопроизвольно протекает обратная ей.

В § 4.2 мы говорили, что изменение энергии Гиббса характеризует максимальную полезную работу, которую может совершить система в изобарно-изотермических условиях. Применительно к гальваническим элементам это означает, что и величина ЭДС гальванического элемента характеризует максимальную электрическую работу, которую может совершить данная система. То есть в *обратимо* работающем элементе разность потенциала на его концах максимальна и достигает величины ЭДС. При этом величина этой максимальной разности потенциалов определяется

изменением энергии Гиббса химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. В реальном гальваническом элементе, работающем необратимо, разность потенциалов на внешней цепи будет меньше величины ЭДС, что нетрудно вывести из неравенства (4.14) и уравнения (6.13).

Для того чтобы измеряемая разность потенциалов на концах внешней цепи соответствовала ЭДС, необходимо, чтобы гальванический элемент работал обратимо. То есть необходимо достичь обратимого, бесконечно медленного протекания в элементе химической реакции, чтобы в каждый момент времени система находилась в состоянии равновесия. Этому, в свою очередь, соответствуют бесконечно малые значения силы тока в электрохимической цепи. Технически такого результата можно добиться либо последовательным включением в цепь элемента с очень большим сопротивлением (применительно к процессам измерения — использованием вольтметра с очень большим входным сопротивлением), либо компенсацией возникающей в электрохимической цепи ЭДС некоторой внешней разностью потенциалов (компенсационный метод измерения ЭДС).

Соотношение (6.14) является достаточно важным с точки зрения практической термодинамики, поскольку по ЭДС соответствующего гальванического элемента позволяет напрямую определять изменение энергии Гиббса химической реакции, а по данным температурной зависимости ЭДС — изменение энтропии и энтальпии этой реакции.

6.3. Электродные потенциалы

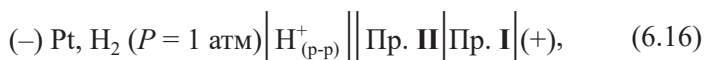
Как уже было указано выше, измерить электродный потенциал (т. е. скачок потенциала на границе проводников первого и второго рода) экспериментально невозможно. Соответственно, использовать эту величину как некую характеристику отдельно взятого электрода также невозможно. Однако найти величину, которая бы выступала в роли такой характеристики, возможно. Поскольку экспериментальному определению доступна только разность потенциалов между

двумя электродами, можно договориться и выбрать в качестве точки отсчета потенциал какого-либо одного конкретного электрода. Характеристикой же произвольного электрода тогда может выступать разность потенциалов между этим произвольным электродом и выбранным электродом сравнения. В качестве такого электрода договорились выбрать стандартный водородный электрод.

Стандартный водородный электрод представляет из себя водный раствор сильной кислоты с концентрацией ионов H^+ , равной $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, в который погружена платиновая пластина с ровной поверхностью, омываемая газообразным водородом, имеющим парциальное давление 1 атм. На поверхности пластинки устанавливается равновесие вида



Чтобы определить потенциал произвольного электрода относительно стандартного водородного электрода, необходимо собрать электрохимическую цепь, состоящую из стандартного водородного электрода в качестве анода и исследуемого электрода в качестве катода по такой схеме:



где Пр. I и Пр. II — проводники первого и второго рода соответственно. Если принять потенциал стандартного водородного электрода за величину в 0 В, то, согласно уравнению (6.6), ЭДС такой цепи равна:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_k - 0 = \varphi_k, \quad (6.17)$$

т. е. можно приравнять величину ЭДС элемента типа (6.16) к величине электродного потенциала произвольного электрода. Величину ЭДС гальванического элемента типа (6.16) — составленного из исследуемого электрода в качестве катода (записанного справа) и стандартного водородного электрода в качестве анода (записанного слева) — называют **условным электродным потенциалом**. Обычно под словосочетанием «электродный потенциал» понимают именно условный электродный потенциал, а не скачок потенциала

на границе раздела фаз, поскольку, в отличие от последнего, условный потенциал можно измерить экспериментально.

Стоит отметить, что в гальванической ячейке типа (6.16) совершенно однозначно задано состояние только одного электрода — стандартного водородного электрода, выступающего в качестве анода. Состояние катода же может быть произвольным. В связи с чем необходимо ввести особое стандартное состояние для электрода. Говорят, что электрод является стандартным (или находится в стандартном состоянии), когда все участники электродного процесса находятся в своем стандартном состоянии и при температуре 298 К. Как уже оговаривалось ранее, выбор стандартного состояния определяется прежде всего природой веществ:

- газы, участвующие в электродной реакции, должны иметь парциальное давление, равное стандартному (1 бар);

- участники электродной реакции, находящиеся в растворе, должны иметь единичную концентрацию (1 моль · л⁻¹).

Последнее утверждение не является совершенно точным определением стандартного состояния компонента раствора, однако для дальнейшего рассмотрения нам будет достаточно именно его. Условный электродный потенциал электрода, находящегося в стандартном состоянии, называется **стандартным электродным потенциалом** и обозначается так же, как и другие стандартные величины, — φ° .

Введение этих понятий — стандартного водородного электрода в качестве «точки отсчета» всех электродных потенциалов и стандартного электродного потенциала в качестве «точки отсчета» всех состояний одного электрода — позволяет сопоставлять между собой различные электроды и даже окислительно-восстановительные способности отдельных веществ. В таблице приведены значения стандартных электродных потенциалов различных окислительно-восстановительных пар (редокс-пар) «металл — катион» (индексы, подчеркивающие, что катионы находятся в состоянии компонента водного раствора, опущены). Металлы здесь расположены в порядке возрастания их электродных потенциалов, и образующийся таким образом ряд называется **рядом напряжения металлов**.

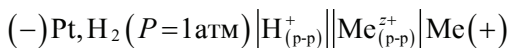
Редокс-пара	Электродная реакция	φ° , В
K^+/K	$K^+ + \bar{e} \rightleftharpoons K$	-2,924
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Na$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Mg$	-2,363
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al$	-1,663
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn$	-0,763
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cd$	-0,403
H^+/H_2	$2H + \bar{e} \rightleftharpoons H_2(г)$	0
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu$	+0,337
Ag^+/Ag	$Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$	+0,799
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pt$	+1,190

Отметим, что поскольку приведенные величины потенциалов являются по своему смыслу именно условными электродными потенциалами (в элементе, в котором исследуемый электрод является катодом), для всякой окислительно-восстановительной пары записывают именно катодный процесс. Отрицательное значение электродного потенциала (имеющего смысл ЭДС элемента) в этом случае лишь означает, что самопроизвольное протекание реакции в гальваническом элементе, составленном из данного стандартного электрода в качестве катода (с соответствующим процессом восстановления) и стандартного водородного электрода (с соответствующим окислением водорода) в качестве анода, термодинамически запрещено. В таком элементе, напротив, самопроизвольно протекает восстановление ионов водорода (т. е. на самом деле стандартный водородный электрод будет выступать в роли катода) и окисление на рассматриваемом стандартном электроде (т. е. на деле исследуемый электрод будет анодом).

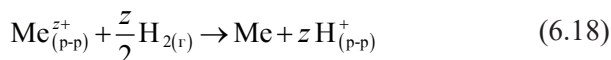
Ряд напряжения металлов характеризует свойства металлов в водных растворах. Чем более отрицательной является величина стандартного электродного потенциала, тем легче данный металл окислится и тем труднее восстанавливается. Наиболее просто это проиллюстрировать на примере щелочных металлов, имеющих одни

из наиболее отрицательных потенциалов: выделение из водного раствора таких металлов, как калий или натрий, представляется почти невероятным, зато хорошо известна их способность бурно окисляться при контакте с водными растворами с образованием соответствующих гидроксидов или солей.

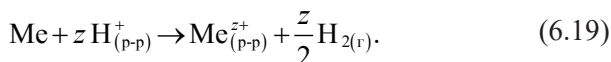
Металлы, имеющие отрицательный электродный потенциал (т. е. стоящие в ряду напряжения до водорода) способны вытеснять водород (в виде газообразного H_2) из разбавленных растворов водных кислот. Действительно, отрицательное значение стандартного электродного потенциала означает, что ЭДС гальванического элемента



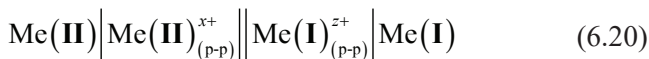
является отрицательной величиной ($E < 0$). Это, в свою очередь, означает, что протекание реакции



не может быть самопроизвольным процессом (согласно уравнению (6.14), $\Delta_r G > 0$). Однако самопроизвольным будет являться обратный процесс растворения металла:



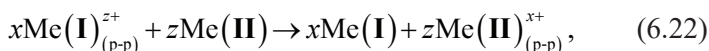
Также стоит отметить, что каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые имеют более положительное значение электродного потенциала. Действительно, если два металла $Me(I)$ и $Me(II)$ имеют электродные потенциалы такие, что $\varphi_{Me(I)} > \varphi_{Me(II)}$, то ЭДС гальванического элемента



будет положительной:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{Me(I)} - \varphi_{Me(II)} > 0. \quad (6.21)$$

Следовательно, в данном элементе будет являться самопроизвольной реакция



в которой металл Me(II) с меньшим электродным потенциалом вытесняет из раствора металл Me(I) с большим электродным потенциалом.

Из вышеописанного можно сделать некий общий вывод, что оценить самопроизвольность протекания той или иной химической реакции можно, сопоставляя электродные потенциалы отдельных окислительно-восстановительных пар. Однако использование только стандартных потенциалов является недостаточным, поскольку последние являются характеристиками именно стандартных электродов, в которых участники электродного процесса находятся в своем стандартном состоянии (единичные концентрации ионов и единичные парциальные давления). В общем случае это не так, и необходимо учитывать реальные концентрации и давления участников реакции. То есть возникает необходимость в выражении зависимости электродных потенциалов от концентраций участников электродных процессов.

Для этого нам понадобится ввести (без доказательства и подробного рассмотрения) зависимость химического потенциала вещества, являющегося компонентом раствора. Вообще, для i -го компонента раствора (в том числе раствора электролита, например, для отдельно взятого иона) химический потенциал зависит от величины, называемой его **активностью**, a_i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{a_i}{a_i^\circ} \right). \quad (6.23)$$

Активностью компонента раствора называют такую его эффективную концентрацию в растворе, при которой основные термодинамические соотношения, полученные для идеальных растворов, сохраняют свой вид и для реальных растворов, в том числе сохраняется и достаточно простой вид зависимости химического потенциала от концентрации частиц (уравнение (6.23)). Величина активности (эффективная концентрация) связана с реальной концентрацией частиц в растворе (например, молярной, c_i) соотношением

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad (6.24)$$

где γ_i — так называемый коэффициент активности. Коэффициент активности выражает отклонение поведения раствора от идеального:

для идеального раствора коэффициенты активности компонентов равны единице, т. е. их эффективная концентрация совпадает с реальной концентрацией частиц, а для неидеального раствора — больше либо меньше единицы. Для простоты при дальнейшем рассмотрении мы ограничимся приближением идеальности растворов ($\gamma_i \approx 1$), т. е. положим, что активности ионов в растворах не сильно отличаются по величине от их реальных концентраций. Иными словами, для дальнейших выводов допустим справедливость следующего вида зависимости химического потенциала компонента раствора от концентрации частиц:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{c_i}{c_i^\circ} \right). \quad (6.25)$$

При стандартной концентрации частиц ($c_i = c_i^\circ = 1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) химический потенциал компонента равен своему стандартному значению.

Из уравнения (5.15) нетрудно получить (преобразованиями, аналогичными описанным в § 5.2) зависимость изменения энергии Гиббса для реакции, протекающей в растворе:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_j \left(\frac{c}{c^\circ} \right)_j^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{c}{c^\circ} \right)_i^{v_i}}, \quad (6.26)$$

где c_i — молярные концентрации участников химической реакции. Далее из уравнения (6.14) можно выразить ЭДС гальванического элемента через изменение энергии Гиббса соответствующей химической реакции и получить, с учетом уравнения (6.26), следующее выражение:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_j \left(\frac{c}{c^\circ} \right)_j^{v_j}}{\prod_i \left(\frac{c}{c^\circ} \right)_i^{v_i}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i \left(\frac{c}{c^\circ} \right)_i^{v_i}}{\prod_j \left(\frac{c}{c^\circ} \right)_j^{v_j}}, \quad (6.27)$$

где индексы i и j относятся к реагентам и продуктам реакции соответственно. При этом нужно понимать, что если в электродной

реакции участвуют газообразные вещества, то вместо концентраций в данное уравнение входят величины приведенного давления, а если чистые твердые или жидкие вещества (не являющиеся компонентом раствора), то дробь в уравнении (6.27) не будет содержать никаких их характеристик (в соответствии с зависимостями химических потенциалов для соответствующих веществ, см. уравнения (4.37) и (4.38)). Если участники реакций находятся в своих стандартных состояниях (что соответствует стандартным электродам), то ЭДС гальванического элемента равна своей стандартной величине.

Если в качестве рассматриваемой реакции выбрать такую, которая протекает в гальваническом элементе, составленном из произвольного катода и стандартного водородного электрода, нетрудно показать, что из уравнения (6.27) вытекает выражение для условного электродного потенциала данного произвольного катода:

$$\varphi_i = \varphi_i^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod \left(\frac{c}{c^\circ} \right)^{v_{\text{Ox}}}}{\prod \left(\frac{c}{c^\circ} \right)^{v_{\text{Red}}}}. \quad (6.28)$$

В данном уравнении под логарифмом записана дробь, числителем которой выступает произведение концентраций в степенях своих стехиометрических коэффициентов для окисленных форм в электродной реакции, а знаменателем — аналогичная величина для восстановленных форм. Данное уравнение носит название *уравнения Нернста* и является выражением зависимости величины электродного потенциала от состояний (концентраций и парциальных давлений) участников электродной реакции. Более подробно (с примерами) варианты уравнения Нернста для различных типов электродов и электродных реакций будут рассмотрены далее.

6.4. Типы электродов

Выделяют несколько типов электродов, в зависимости от природы веществ участников электродной реакции.

Электроды первого рода. Электродами первого рода называют электроды, представляющие из себя металл, находящийся в контакте с раствором собственной соли. Примеры таких электродов (медный, цинковый и т. д.) уже были приведены выше. В схемах гальванических элементов такие электроды обозначают соответственно



На таком электроде устанавливается равновесие вида



т. е. окисленной формой в электродах первого рода является ион металла, а восстановленной — сам металл. Поскольку последний является чистым твердым веществом, выражение уравнения Нернста (6.28) для потенциала электрода первого рода будет содержать только концентрацию ионов $\text{Me}_{(\text{p-p})}^{z+}$ в растворе:

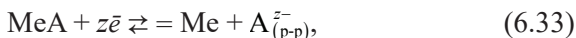
$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}_{(\text{p-p})}^{z+}}, \quad (6.31)$$

поскольку восстановленная форма (металл) представляет собой чистое твердое вещество и его химический потенциал равен своей стандартной величине. Ионы $\text{Me}_{(\text{p-p})}^{z+}$ называют потенциалопределяющими ионами, а сами электроды первого рода — обратимыми по катионам.

Электроды второго рода. Электродами второго рода называют электроды, представляющие собой металл (Me), покрытый своей нерастворимой солью (MeA) и опущенный в раствор электролита с одноименным анионом нерастворимой соли ($\text{A}_{(\text{p-p})}^{z-}$). Обозначение электродов второго рода в схемах гальванических элементов:



На таком электроде устанавливается равновесие вида



т. е. окисленной формой здесь является нерастворимая соль металла, а восстановленной — чистый металл. И нерастворимая соль, и металл являются чистыми твердыми веществами, соответственно, их активности также не входят в уравнение Нернста. Нетрудно показать, что уравнение (6.28) для вышеописанной электродной реакции будет содержать только концентрации анионов и должно быть записано следующим образом:

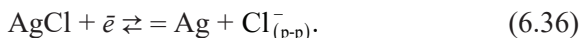
$$\varphi_{\text{McA}/\text{Mc}, \text{A}^{z-}} = \varphi_{\text{McA}/\text{Mc}, \text{A}^{z-}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{c_{\text{A}^{z-}(\text{p-p})}}. \quad (6.34)$$

Потенциалоопределяющими ионами в случае электродов второго рода являются анионы $\text{A}_{(\text{p-p})}^{z-}$, а электроды второго рода называют обратимыми по анионам.

К достаточно часто применяемым на практике в качестве электродов сравнения относятся хлоридсеребряный и каломельный электроды, поскольку они обладают достаточно стабильными и воспроизводимыми значениями потенциалов. Хлоридсеребряный электрод представляет собой металлическое серебро, покрытое хлоридом серебра и опущенное в раствор, например, хлорида калия. Согласно вышеописанному, такой электрод обозначается на схемах как



при этом на электроде устанавливается равновесие вида



Соответственно, уравнение Нернста для хлоридсеребряного электрода можно записать в виде

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^{-}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^{-}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c_{\text{Cl}^{-}(\text{p-p})}}. \quad (6.37)$$

Каломельный электрод состоит из платиновой проволоочки, погруженной в каплю ртути, размещенной в насыщенном каломелью (хлорид ртути (I), Hg_2Cl_2) растворе хлорида калия. Как и в случае хлоридсеребряного электрода, схема каломельного электрода записывается следующим образом:



а на электроде устанавливается равновесие:



Соответственно, и уравнение Нернста для каломельного электрода можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} &= \varphi^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Cl}^-_{(\text{p-p})}}^2} = \\ &= \varphi^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c_{\text{Cl}^-_{(\text{p-p})}}}. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Окислительно-восстановительные электроды. В отличие от электродов первого и второго рода, в окислительно-восстановительных электродах и окисленная, и восстановленная форма являются компонентами раствора. В раствор, содержащий обе формы, опускается инертный металл (в основном платина), который не участвует в электродной реакции, но на поверхности которого происходит процесс приема или отдачи электронов от ионов или к ионам соответственно. Такой электрод можно схематически записать следующим образом:



а устанавливающееся равновесие будет иметь вид:

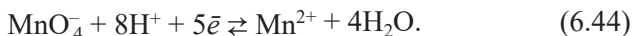


Тогда уравнение Нернста для реакции (6.42) примет вид:

$$\varphi_{\text{Ox}/\text{Red}} = \varphi^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}, \quad (6.43)$$

хотя точная его форма будет зависеть от уравнения электродного процесса.

В качестве примера рассмотрим окислительно-восстановительную пару марганецсодержащих ионов $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. В кислой среде на электроде устанавливается равновесие (индексы, обозначающие состояние ионов, опущены):



Здесь важно отметить, что помимо частиц MnO_4^- и Mn^{2+} ионы водорода H^+ также являются потенциалопределяющими ионами и также записываются в схеме электрода:



и их концентрация также входит в уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{c_{\text{MnO}_4^-} c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (6.46)$$

Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платина), омываемого газом, который участвует в электрохимической реакции. На поверхности металла происходит сорбция молекул газа и обмен электронами. Типичным примером газового электрода является уже рассмотренный выше водородный электрод



на котором устанавливается равновесие вида (6.15). Поскольку участником этого процесса является газ, в уравнение Нернста будет входить его парциальное давление. Так, для водородного электрода и электрохимической реакции (6.15) уравнение Нернста будет выглядеть следующим образом:

$$\varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}. \quad (6.48)$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте общее определение электрического потенциала.
2. В чем отличие в протекании реакции в электрохимическом элементе и в обычном химическом сосуде?
3. Что означает термин «условный электродный потенциал»?
4. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на положительном электроде гальванического элемента?
5. Расскажите о правилах схематической записи электрохимического элемента.

6. Что вы можете сказать о химическом поведении электрохимической системы $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}$ в паре со стандартным водородным электродом, если ее стандартный электродный потенциал меньше нуля?

7. Как определить направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции, пользуясь величинами стандартных электродных потенциалов?

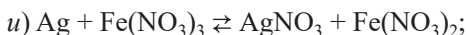
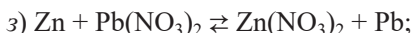
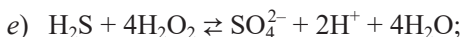
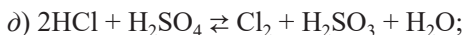
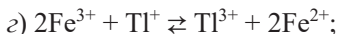
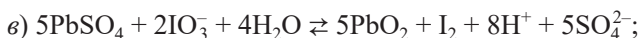
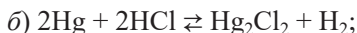
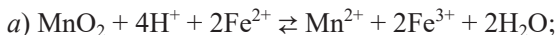
8. Может ли электрод, стандартный электродный потенциал которого отрицателен, быть положительным электродом в гальванической ячейке?

9. Запишите выражение для вычисления электродного потенциала.

10. Можно ли по величине ЭДС гальванического элемента вычислить изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в этом элементе?

ЗАДАЧИ

1. Пользуясь табличными значениями стандартных электродных потенциалов, определите направление следующих окислительно-восстановительных реакций:



2. Изобразите схемы гальванических элементов, в которых осуществляются реакции (а — к) задачи 1.

3. Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса в реакциях (а — к) задачи 1.

4. Используя уравнения реакций ($a — \kappa$) задачи 1, выпишите полуреакции, протекающие в сторону окисления. Пользуясь таблицами стандартных электродных потенциалов, выберите такую полуреакцию, в паре с которой выписанная вами реакция пойдет в сторону восстановления в стандартных условиях.

5. Используя уравнения реакций ($a — \kappa$) задачи 1, выпишите полуреакции, протекающие в сторону восстановления. Пользуясь таблицами стандартных электродных потенциалов, выберите такую полуреакцию, в паре с которой выписанная вами реакция пойдет в сторону окисления в стандартных условиях.

6. В раствор, содержащий ионы Co^{2+} и Ni^{2+} , опущен никелевый стержень. При каком соотношении концентраций ионов никель будет вытеснять ионы кобальта из раствора?

7. Рассчитать константу равновесия реакции диспропорционирования в водном растворе:



если:



8. Для стандартных условий вычислите ЭДС элемента, составленного из электродов $\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-$ и $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$, и напишите уравнение самопроизвольно протекающей реакции.

9. Составьте схемы двух гальванических элементов, в которых один из нижеперечисленных электродов ($a — з$, по указанию преподавателя) был бы в первом случае отрицательным, а во втором случае — положительным электродом. Напишите уравнения реакций, протекающих при работе элементов, и вычислите значения стандартных ЭДС и $\Delta_r G^\circ$:

- а) $\varphi^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В};$
- б) $\varphi^\circ (\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В};$
- в) $\varphi^\circ (\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0,222 \text{ В};$
- г) $\varphi^\circ (\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) = 0,268 \text{ В};$
- д) $\varphi^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,337 \text{ В};$

е) $\varphi^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,799 \text{ В};$

ж) $\varphi^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В};$

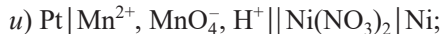
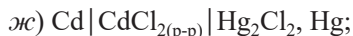
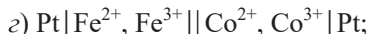
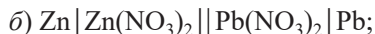
з) $\varphi^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ В}.$

10. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных цинкового и оловянного электродов.

11. Вычислите электродный потенциал цинка в растворе ZnCl_2 , в котором концентрация ионов цинка составляет $7 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

12. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил $-1,1 \text{ В}$. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} .

13. Вычислите ЭДС элементов в стандартных условиях:



Глава 7

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

7.1. Основные понятия и определения химической кинетики

Аппарат химической термодинамики позволяет оценивать принципиальную возможность самопроизвольного протекания химических реакций. Для термодинамики имеет значение только начальное и конечное состояние системы: если совокупность продуктов реакции обладает более низкой свободной энергией, чем исходные вещества, то их самопроизвольное образование принципиально возможно. Скорость, с которой этот самопроизвольный процесс будет протекать, а также путь реакции (т. е. конкретный механизм, последовательность промежуточных стадий) являются предметом изучения *химической кинетики*.

Можно сказать, что химическая кинетика в целом изучает закономерности протекания во времени и механизмы химических реакций, а также зависимости скорости химических реакций от различных факторов. Центральным в химической кинетике является понятие *скорости химической реакции*. Для каждого участника химической реакции скорость химической реакции определяется как изменение содержания — количества вещества n_i в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенных реакций (например, для реакций в растворах) реакционным пространством является объемом V , тогда для каждого i -го участника можно записать выражение скорости химической реакции по компоненту:

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dc_i}{dx}. \quad (7.1)$$

Выбор знака в уравнении (7.1) определяется ролью компонента в химической реакции. Так как скорость всегда считается неотрицательной величиной, для продуктов реакции выбирается

знак «+», поскольку вещества образуются и $dc_i > 0$; напротив, поскольку количество реагентов в ходе реакции уменьшается и для них $dc_i < 0$, в данном уравнении для исходных веществ выбирают знак «-».

Скорости химической реакции по различным компонентам в общем случае не обязаны совпадать в силу различной стехиометрии компонентов. Продемонстрируем это на примере. Пусть протекает следующая гомогенная химическая реакция, а система имеет изначальный состав:



$$n_0, \text{ моль: } \quad n_{0,A} \quad n_{0,B} \quad 0 \quad 0$$

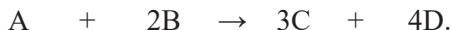
Степень протекания реакции в каждый момент времени можно выразить через координату химической реакции $\xi = \xi(t)$. Тогда, с учетом стехиометрических коэффициентов, можно определить, что в произвольный момент времени t :



$$n_0, \text{ моль: } \quad n_{0,A} \quad n_{0,B} \quad 0 \quad 0$$

$$n_t, \text{ моль: } \quad n_{0,A} - \xi \quad n_{0,B} - 2\xi \quad 3\xi \quad 4\xi$$

Дифференцированием по времени количества вещества каждого участника реакции можно найти выражения скорости химической реакции по каждому компоненту. С учетом отрицательных знаков для реагентов получим:



$$n_0, \text{ моль: } \quad n_{0,A} \quad n_{0,B} \quad 0 \quad 0$$

$$n_t, \text{ моль: } \quad n_{0,A} - \xi \quad n_{0,B} - 2\xi \quad 3\xi \quad 4\xi$$

$$v_i, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}: \quad \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \frac{1}{V} \cdot 2 \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \frac{1}{V} \cdot 3 \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad \frac{1}{V} \cdot 4 \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Как можно заметить, все скорости химической реакции по компонентам различны, но при этом соотносятся друг с другом так же, как стехиометрические коэффициенты компонентов. Общей же

величиной для всех является выражение вида $\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$, не зависящее от стехиометрических коэффициентов участников. Именно это выражение (в сущности, скорость изменения химической координаты реакции) и можно назвать скоростью химической реакции в целом (в отличие от частных скоростей по компонентам), связанной со скоростями по отдельным компонентам следующим образом:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{v_i}{\nu_i}, \quad (7.3)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент данного компонента.

Скорость химической реакции можно определить экспериментально: для ее нахождения необходимо установить зависимость $c_i = f(t)$ любым подходящим методом и осуществить ее дифференцирование. Причем методы определения концентрации не всегда могут быть прямыми: с практической точки зрения наиболее удобно проводить измерения физико-химических свойств системы, величина которых *пропорциональна* концентрации участников. Например, если в процессе химической реакции происходит образование ионов в водном растворе, то будет изменяться и его общая электропроводность. Следовательно, по скорости изменения электропроводности можно судить о скорости изменения концентрации ионов, т. е. о скорости протекающей химической реакции. Если в процессе реакции при постоянном объеме поглощаются или выделяются газообразные вещества, то судить об изменении их концентрации можно по изменению общего давления в системе и т. д.

7.2. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ

Количественная зависимость скорости химической реакции от состава системы выражается в виде так называемого **основного постулата химической кинетики**: скорость химической реакции при постоянной температуре в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в некоторых

степенях. Этой формулировке соответствует математическая запись:

$$v = k \cdot \prod_i c_i^{m_i}, \quad (7.4)$$

где c_i — молярная концентрация i -го реагента; m_i — некоторый коэффициент, называемый **порядком реакции** по i -му компоненту; k — некоторая константа, называемая **константой скорости реакции**.

Порядок реакции по компоненту (или частный порядок) — величина формальная, не имеющая в общем случае строгого физического смысла. Его значение зависит от точного механизма реакции и кинетики отдельных ее стадий, в силу чего порядок по компоненту может быть фактически любым действительным числом. Порядок по компоненту является экспериментально определяемым эффективным показателем степени при концентрации компонента и всего лишь отражает, как именно скорость химической реакции зависит от концентрации данного компонента при постоянстве концентраций остальных компонентов. Сумму частных порядков по компонентам называют **общим порядком реакции**:

$$m = \sum_i m_i. \quad (7.5)$$

Важно понимать, что для большинства химических реакций формально записанные уравнения реакций совершенно не отражают их действительные механизмы. В реальности практически любая химическая реакция состоит из множества отдельных стадий — **элементарных реакций** (или элементарных актов), — каждая из которых так или иначе сводится к превращению одной частицы в другую или ко взаимодействию двух (максимум трех) частиц друг с другом. Для элементарных реакций можно ввести понятие **«молекулярность»** — число частиц, одновременно взаимодействующих в одном элементарном акте. Тогда все элементарные реакции можно поделить на **мономолекулярные** (в непосредственное взаимодействие вступает только одна частица, например, если она диссоциирует на две сама по себе), **бимолекулярные** (во взаимодействие вступают две частицы) и **тримолекулярные** (соответственно одновременно

взаимодействуют три частицы). Реакции с более высокой молекулярностью неизвестны.

Если химическая реакция является одностадийной (состоящей только из одного элементарного акта), то такую реакцию называют **простой**, а ее химическое уравнение отражает действительную схему взаимодействия частиц. При этом для простых реакций частные порядки по компонентам совпадают со стехиометрическими коэффициентами компонентов, а общий порядок — с молекулярностью реакции. Далее мы ограничимся рассмотрением кинетических уравнений только для некоторых простых реакций.

Константа скорости реакции является коэффициентом пропорциональности и численно равна скорости реакции при единичных концентрациях реагентов. Наряду с порядками реакций она является основной кинетической характеристикой химической реакции. Ее величина определяется множеством факторов: механизмом реакции, температурой, природой реагирующих веществ.

7.3. Кинетические уравнения простых реакций

Порядок реакции определяет общий вид зависимости изменения концентрации любого вещества от времени в ходе химической реакции: $c_i = f(t)$. Точный вид этой зависимости в виде **интегрального кинетического уравнения** можно определить интегрированием дифференциального уравнения, получаемого объединением уравнений (7.1) и (7.4) для выбранной реакции. Рассмотрим вывод интегральных кинетических зависимостей для простых реакций первого и второго порядка. Реакции третьего порядка рассматриваться в данном пособии не будут, поскольку их вывод во многом аналогичен выводу закономерностей для реакций второго порядка.

Реакции первого порядка. Элементарная реакция первого порядка (мономолекулярная реакция) протекает по следующей схеме:



В превращение вступает единственное вещество А, причем порядок по этому компоненту совпадает со стехиометрическим

коэффициентом данного вещества. Следовательно, запись основного постулата кинетики (7.4) для данной реакции имеет вид:

$$v = kc_A. \quad (7.7)$$

Скорость химической реакции, в свою очередь, можно выразить исходя из определения (уравнения (7.3) и (7.1)), следовательно:

$$\begin{aligned} v = \frac{v_A}{\nu_A} = v_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A, \\ -\frac{dc_A}{dt} = kc_A. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Дифференциальное уравнение (7.8) можно решить с граничными условиями, при которых в начальный момент времени ($t = 0$) концентрация вещества А равна некоторой начальной концентрации $c_{0,A}$, а в произвольный момент времени t — равна некоторой концентрации c_A .

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{c_A} &= -k \cdot dt, \\ \int_{c_{0,A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} &= \int_0^t (-k \cdot dt) = -k \int_0^t dt, \\ \ln \frac{c_A}{c_{0,A}} &= -kt. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Полученное уравнение (7.9) представляет собой интегральное кинетическое уравнение для реакций первого порядка. Нетрудно показать, что для реакций первого порядка логарифм концентрации реагирующего вещества линейно зависит от времени, а сама концентрация зависит от времени экспоненциально:

$$\ln c_A = \ln c_{0,A} - kt, \quad (7.10)$$

$$c_A = c_{0,A} \exp(-kt). \quad (7.11)$$

В момент времени $t = 0$ $c_A = c_{0,A}$, а при $t \rightarrow \infty$ $c_A \rightarrow 0$. Общий вид зависимостей (7.10) и (7.11) представлен на рис. 7.1.

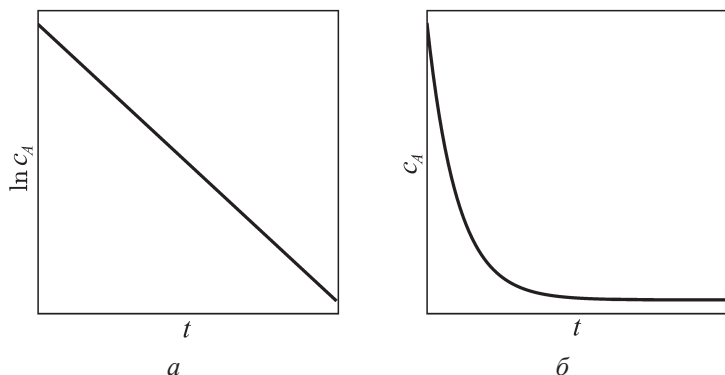


Рис.7.1. Вид интегральных кинетических зависимостей концентрации реагирующего вещества для реакций первого порядка:

a — уравнение (7.10); *б* — уравнение (7.11)

Также из уравнения (7.9) нетрудно показать, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность обратного времени (например, с^{-1}). Достаточно важным кинетическим параметром также является **время полупревращения** реакции $t_{1/2}$ — время, за которое вступает в реакцию половина от исходного количества реагента. Найти величину времени полупревращения можно из интегрального кинетического уравнения (7.9) путем подстановки соответствующего условия: при $t = t_{1/2}$ $c_A = \frac{c_{0,A}}{2}$. В результате получим:

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2},$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (7.12)$$

Из последнего уравнения следует, что время полупревращения для реакций первого порядка определяется константой скорости реакции, и только ей.

Реакции второго порядка. Элементарной реакции второго порядка (бимолекулярной реакции) соответствуют два варианта взаимодействия частиц. В первом случае элементарный акт

заключается во взаимодействии двух частиц одного сорта. Такому взаимодействию соответствует схема



Во втором случае в одном элементарном акте взаимодействуют две разнородные частицы, что соответствует схеме



Эти два случая будут различаться с точки зрения кинетического описания. Скорость реакции, соответствующей схеме (7.13), зависит от концентрации единственного вещества А, следовательно, выражение основного постулата кинетики (7.4) принимает вид:

$$v = kc_A^2, \quad (7.15)$$

в то время как на скорость реакции (7.14) будет влиять также концентрация второго реагента В:

$$v = kc_A c_B. \quad (7.16)$$

В обоих случаях частные порядки по компонентам совпадают со стехиометрическими коэффициентами (поскольку реакции элементарные), а общий порядок реакций равен двум. Рассмотрим вывод интегрального кинетического уравнения для реакции типа (7.13).

Объединением уравнений (7.1) и (7.15) можно получить дифференциальное уравнение, связывающее концентрацию реагента А и время протекания реакции:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^2. \quad (7.17)$$

Интегральное кинетическое уравнение получается путем деления переменных и интегрирования:

$$\frac{dc_A}{c_A^2} = -k \cdot dt,$$

$$\int_{c_{0,A}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = -k \int_0^t dt,$$

$$\frac{1}{c_{0,A}} - \frac{1}{c_A} = -kt. \quad (7.18)$$

Как можно заметить, для реакций второго порядка относительно времени линейным оказывается изменение величины, обратной концентрации реагента, а сама концентрация реагента убывает во времени по гиперболическому закону:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0,A}} + kt, \quad (7.19)$$

$$c_A = \frac{1}{\frac{1}{c_{0,A}} + kt}. \quad (7.20)$$

Типичный вид зависимостей (7.19) и (7.20) представлен на рис. 7.2. Дополнительно к зависимости (7.20) на рис. 7.2, б также представлена зависимость $c_A = f(t)$ для реакции первого порядка (уравнение (7.11)) с той же начальной концентрацией $c_{0,A}$, имеющая константу скорости, численно равную константе скорости реакции второго порядка. Из рис. 7.2, б видно, что убывание концентрации в случае реакции первого порядка происходит более резко в силу экспоненциального характера зависимости.

Размерность константы скорости реакции второго порядка отличается от таковой для реакции первого порядка и представляет собой обратную концентрацию, деленную на время (например, л · моль⁻¹ · с⁻¹). Время полупревращения для реакции второго порядка нетрудно получить подстановкой соответствующего условия в уравнение (7.18):

$$\frac{1}{c_{0,A}} - \frac{2}{c_{0,A}} = -kt_{1/2},$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{0,A}}. \quad (7.21)$$

Таким образом, для реакции второго порядка величина времени полупревращения зависит не только от константы скорости реакции, но и от начальной концентрации реагента.

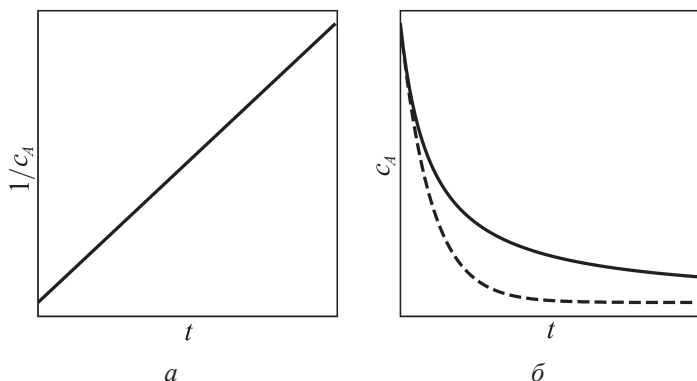


Рис.7.2. Вид интегральных кинетических зависимостей концентрации реагирующего вещества для реакций второго порядка:

a — уравнение (7.19); $б$ — уравнение (7.20); пунктирная линия — уравнение (7.11) для реакции первого порядка с той же константой скорости и начальной концентрацией

Рассмотрим теперь вывод интегральных кинетических уравнений для элементарных реакций типа (7.14), т. е. таких, в ходе которых взаимодействие происходит между двумя разнородными частицами. Наиболее простым здесь является случай равенства начальных концентраций реагирующих веществ А и В. Действительно, поскольку стехиометрические коэффициенты обоих реагентов равны единице, их мгновенные концентрации в каждый момент времени оказываются равными:

$$c_A = c_{0,A} - \xi,$$

$$c_B = c_{0,B} - \xi,$$

$$c_{0,A} = c_{0,B} \Rightarrow c_A = c_B.$$

Однако в таком случае уравнение (7.16) становится тождественным уравнению (7.15), и решение данной кинетической задачи сводится к решению, представленному выше для случая реакции типа (7.13).

Случай неравенства начальных концентраций более интересен для рассмотрения. При составлении дифференциального

уравнения здесь необходимо учитывать различную начальную концентрацию веществ А и В, из-за чего в любой момент времени концентрации $c_A \neq c_B$, но при этом являются взаимозависимыми, что осложняет построение и решение кинетического дифференциального уравнения. Однако уравнение (7.16) можно (с учетом уравнения (7.3)) переписать, поделив переменные, и получить дифференциальное уравнение, содержащее дифференциал химической переменной $d\xi$:

$$\frac{d\xi}{dt} = k(c_{0,A} - \xi)(c_{0,B} - \xi), \quad (7.22)$$

$$\frac{d\xi}{(c_{0,A} - \xi)(c_{0,B} - \xi)} = k \cdot dt. \quad (7.23)$$

Интегрированием последнего уравнения можно найти явный вид зависимости $\xi = f(t)$, а следовательно, и зависимость мгновенной концентрации для любого участника реакции.

Для интегрирования рациональной дроби в левой части уравнения (7.23) воспользуемся методом неопределенных коэффициентов. Представим эту дробь в виде суммы двух дробей со знаменателями $(c_{0,A} - \xi)$ и $(c_{0,B} - \xi)$ и некоторыми числителями φ_1 и φ_2 (неопределенными коэффициентами):

$$\frac{1}{(c_{0,A} - \xi)(c_{0,B} - \xi)} = \frac{\varphi_1}{(c_{0,A} - \xi)} + \frac{\varphi_2}{(c_{0,B} - \xi)}, \quad (7.24)$$

$$\frac{\varphi_1}{(c_{0,A} - \xi)} + \frac{\varphi_2}{(c_{0,B} - \xi)} = \frac{\varphi_1(c_{0,B} - \xi) + \varphi_2(c_{0,A} - \xi)}{(c_{0,A} - \xi)(c_{0,B} - \xi)}. \quad (7.25)$$

Левая часть уравнения (7.24) и правая часть уравнения (7.25) равны, соответственно, равны числители этих дробей:

$$1 = \varphi_1(c_{0,B} - \xi) + \varphi_2(c_{0,A} - \xi). \quad (7.26)$$

Представим уравнение (7.26) в виде

$$1 + 0 \cdot \xi = (\varphi_1 c_{0,B} + \varphi_2 c_{0,A}) + \xi \cdot (-\varphi_1 - \varphi_2). \quad (7.27)$$

Чтобы данное тождество было верным, коэффициенты при ξ в различных степенях должны быть равны, из чего следует, что

$$\begin{cases} \varphi_1 c_{0,B} + \varphi_2 c_{0,A} = 1, \\ -\varphi_1 - \varphi_2 = 0. \end{cases} \quad (7.28)$$

Выражая из второго уравнения в системе (7.28) любой коэффициент, например, $\varphi_1 = -\varphi_2$, и подставляя его в первое уравнение, получаем:

$$\begin{aligned} -\varphi_2 c_{0,B} + \varphi_2 c_{0,A} &= 1, \\ \varphi_2 (c_{0,A} - c_{0,B}) &= 1, \\ \varphi_2 &= \frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \end{aligned} \quad (7.29)$$

и, соответственно,

$$\varphi_1 = \frac{1}{(c_{0,B} - c_{0,A})}. \quad (7.30)$$

Таким образом, записанную первоначально дробь можно представить в виде суммы:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(c_{0,A} - \xi)(c_{0,B} - \xi)} &= \\ &= \frac{1}{(c_{0,B} - c_{0,A})} \cdot \frac{1}{(c_{0,A} - \xi)} + \frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \cdot \frac{1}{(c_{0,B} - \xi)}, \end{aligned} \quad (7.31)$$

где каждое слагаемое можно проинтегрировать в пределах от 0 до ξ :

$$\frac{1}{(c_{0,B} - c_{0,A})} \int_0^\xi \frac{d\xi}{(c_{0,A} - \xi)} = -\frac{1}{(c_{0,B} - c_{0,A})} \ln \frac{c_{0,A} - \xi}{c_{0,A}}, \quad (7.32)$$

$$\frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \int_0^\xi \frac{d\xi}{(c_{0,B} - \xi)} = -\frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \ln \frac{c_{0,B} - \xi}{c_{0,B}}. \quad (7.33)$$

Таким образом, интеграл левой части уравнения (7.32) оказывается равен:

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{(c_{0,A} - \xi)(c_{0,B} - \xi)} = \frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \ln \frac{c_{0,B}(c_{0,A} - \xi)}{c_{0,A}(c_{0,B} - \xi)}, \quad (7.34)$$

а результирующее интегральное кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{(c_{0,A} - c_{0,B})} \ln \frac{c_{0,B}(c_{0,A} - \xi)}{c_{0,A}(c_{0,B} - \xi)} = kt. \quad (7.35)$$

7.4. Зависимость константы скорости от температуры

Помимо порядка реакции важной характеристикой кинетики химической реакции является константа скорости. Ее величина зависит от механизма реакции, природы реагирующих веществ (от строения молекул, их реакционной способности, межмолекулярных взаимодействий и т. д.), а также от температуры, при которой реакция осуществляется.

Одним из наиболее ранних эмпирических выражений температурной зависимости скорости реакции является так называемое **правило Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на 10 °С скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза. Формально это можно выразить следующим образом:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma, \quad (7.36)$$

либо:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (7.37)$$

где $\gamma = 2-4$ – коэффициент Вант-Гоффа. Правило Вант-Гоффа является чисто эмпирическим (и не отвечает на вопрос, почему скорость реакции вообще зависит от температуры), а также достаточно приближенным, подходящим лишь для грубой оценки в очень узком интервале температур.

Более корректно температурную зависимость константы скорости реакции описывает **уравнение Аррениуса**:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (7.38)$$

или в альтернативной (логарифмической) форме:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A. \quad (7.39)$$

Величину A называют **предэкспоненциальным множителем**, а E_a — **энергией активации**. Предэкспоненциальный множитель не зависит от температуры, а определяется только типом реакции и природой реагирующих веществ. Физический смысл энергии активации — это избыточная энергия, которой должны обладать частицы, чтобы вступить в химическое взаимодействие.

Исходя из наиболее простых соображений, можно представить, что для осуществления химического взаимодействия две устойчивые молекулы должны столкнуться друг с другом. Однако не всякое столкновение двух таких молекул приводит к химическому превращению: во взаимодействие вступают только некоторые активные молекулы, обладающие достаточным избытком энергии, необходимым для того, чтобы преодолеть энергетический барьер взаимодействия. Природа этого энергетического барьера может быть различной: например, это может быть простое электростатическое отталкивание электронных оболочек двух молекул, препятствующее их сближению. Если энергии молекул недостаточно для преодоления активационного барьера взаимодействия — процесс не будет протекать с заметной скоростью, даже если образование продукта этого взаимодействия термодинамически выгодно.

На рис. 7.3 изображена зависимость внутренней энергии системы двух частиц от координаты химической реакции — так называемый **энергетический профиль реакции**. Разность энергий продукта взаимодействия и реагента — это, в сущности, тепловой эффект реакции, рассматриваемый в химической термодинамике и не зависящий от пути процесса. Энергия же системы в промежуточных состояниях между молекулой-реагентом и молекулой-продуктом определяется именно путем осуществляемого взаимодействия, т. е. является характеристикой, зависящей прежде всего от конкретного механизма взаимодействия двух частиц (пути реакции).

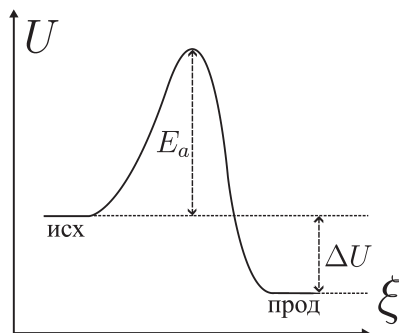


Рис.7.3. Схематическое изображение энергетического профиля химической реакции

Если энергетический барьер между начальным и конечным состояниями системы достаточно велик по сравнению с энергией теплового движения (в таком случае $E_a \gg RT$ в уравнении (7.38)), то лишь малая доля молекул способна его преодолеть при данной температуре. Следовательно, такая реакция будет протекать с достаточно низкой скоростью, даже несмотря на то, что суммарный процесс будет энергетически выгодным. Напротив, низким значениям энергии активации соответствуют большая доля условно активных молекул и, как следствие, высокие скорости протекания процесса.

Влияние температуры на скорость химической реакции с позиции данных представлений состоит именно в изменении доли активных молекул — молекул, способных преодолеть активационный барьер. Принципиально иным способом влияния на скорость химической реакции является использование **катализатора**. Катализатор ускоряет протекание химической реакции, при этом важно понимать, что его влияние на скорость заключается именно в изменении пути протекания реакции. Катализатор не влияет на термодинамику химической реакции (т. е. на разницу в свободных энергиях исходных веществ и продуктов), однако позволяет реакции протекать по пути (по совокупности стадий) с меньшими энергиями активации, что в конечном итоге и приводит к наблюдаемому ускорению реакции.

Энергию активации процесса можно определить на основе данных по температурной зависимости константы скорости. Если в рассматриваемом интервале температур энергия активации не зависит от температуры, то уравнение (7.39) является линейным относительно обратной температуры. Иными словами, можно построить экспериментальную зависимость $\ln k = f(1/T)$ и (в случае линейного ее вида) по угловому коэффициенту последней найти величину E_a .

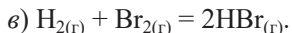
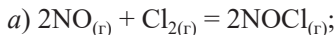
Однако важно понимать, что строгий смысл величины простого энергетического барьера взаимодействия частиц энергия активации имеет только для элементарных (простых) реакций. В случае сложного многостадийного процесса кажущаяся величина E_a определяется совокупностью энергий активаций и вообще кинетикой отдельных его стадий, т. е. механизмом реакции. Несмотря на это, температурная зависимость констант скорости для множества сложных химических реакций удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Однако в данном случае энергия активации называется *эффективной*.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение скорости химической реакции.
2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. Запишите его аналитическое выражение.
3. Что такое порядок химической реакции? Что такое молекулярность химической реакции? В чем разница этих понятий?
4. Каков физический смысл константы скорости химической реакции? Какова размерность константы скорости реакции?
5. Перечислите факторы, влияющие на скорость химической реакции.
6. Какие вы знаете способы определения константы скорости реакции?
7. Получите уравнения, описывающие кинетику реакции первого, второго и третьего порядков, из основного постулата химической кинетики.
8. Что такое время полупревращения? Зависит ли оно от порядка реакции?

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость следующих реакций при увеличении давлений в два раза:



2. Разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка, константа скорости которой составляет $0,002 \text{ мин}^{-1}$. Определите, сколько процентов N_2O_5 разложится за 2 ч.

3. Скорость реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \dots$ при концентрации А, равной $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, и В — $0,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ равна $0,018 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Вычислите константу скорости реакции.

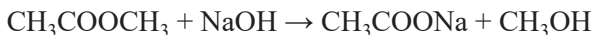
4. Как изменяется концентрация продукта реакции со временем, если она описывается уравнением нулевого порядка?

5. Какая из односторонних реакций первого, второго или третьего порядка проходит до конца быстрее при одинаковых концентрациях и одинаковых значениях констант скоростей?

6. Рассчитайте константу скорости реакции первого порядка, учитывая, что за 25 мин реакция проходит на 25 %, т. е. реагирует одна четверть исходных веществ.

7. Константа скорости реакции первого порядка равна $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какое количество исходного вещества останется непрореагировавшим через 10 ч после начала реакции? Начальная концентрация равна $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

8. Константа скорости реакции второго порядка



равна $5,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Какая мольная доля (%) эфира прореагирует за 15 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

9. Покажите, что реакция разложения ацетона

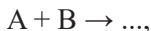


является реакцией первого порядка, если концентрация ацетона изменяется во времени следующим образом:

t , мин	0	15	30
c , моль $\cdot$ л $^{-1}$	25,4	9,83	3,81

10. Рассчитайте, за какое время реакция первого порядка с константой скорости $0,01 \text{ мин}^{-1}$ осуществится на 30 %.

11. За какое время прореагирует 60 % вещества А по реакции второго порядка:



если исходные концентрации веществ А и В одинаковы и равны $0,08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а константа скорости равна $8,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$?

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Глава 1

2. $W = 3,3$ кДж; 3. $Q = -2,45$ кДж; 4. $\Delta U = Q = -3,4$ кДж;
5. $P = 3,2$ атм, $Q = 1,67$ кДж; 6. $W = -62$ Дж, $V = 4,95$ л; 7. $W = 0,6$ Дж;
8. $W = 623,6$ Дж; 9. $W = -3,8$ кДж; 10. $T = 155$ К, $W = 753,5$ Дж;
11. $Q_V = 31,2$ Дж, $Q_P = 52$ Дж; 12. $47,7$ кДж; 19. $c = 254$ моль $\cdot$ м $^{-3}$,
 $P = 2,26 \cdot 10^6$ Па; 20. $M = 491$ г $\cdot$ моль $^{-1}$; 21. $W = -74,1$ кДж, $Q = -968,8$ кДж,
 $\Delta U = -894,7$ кДж; 22. $M = 69,43$ г $\cdot$ моль $^{-1}$; 23. В 1,375 раз больше для
CO $_2$; 24. $\Delta U = 39,81$ кДж; 25. $\Delta U = 1914,6$ кДж; 26. $\Delta U = 73,04$ кДж;
27. $\Delta U = 231,6$ кДж; 28. $\Delta H = 40,719$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 29. $\Delta U = 35,64$ кДж.

Глава 2

1. $\Delta H = -1648$ кДж; 2. $\Delta H = -104$ кДж; 3. а) $Q_P - Q_V = -2,48$ кДж,
б) $-4,16$ кДж; 4. Меньше на $3,33$ кДж; 5. а) $Q_P - Q_V = 0$, б) $-1,24$ кДж;
6. $Q_P - Q_V = -2,48$ кДж; 7. $\Delta H = +121,7$ кДж; 8. $\Delta H = -46$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
9. -1096 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 10. $\Delta H = +16$ кДж; 11. $\Delta H = +82,9$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
12. $\Delta H = -393,3$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 13. $\Delta H = 1103$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
14. $\Delta H = 87,69$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 15. $\Delta H = -430,09$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
16. $\Delta H = -984$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 17. Выделяется, $\Delta H = -427,6$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
18. $\Delta H = +2005,2$ кДж; 19. $\Delta H = -777,3$ кДж; 20. $\Delta H = -395,39$ кДж;
21. $\Delta H = -439,2$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 22. $\Delta H = +8,2$ кДж; 23. $\Delta H = -58$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
24. $\Delta H = +12,7$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 25. а) $\Delta H = -29,21$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
б) $\Delta H = -100,75$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; в) $\Delta H = -71,54$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$;
26. $\Delta H = +1,9$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$; 27. $\Delta H = +44$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$.

Глава 3

5. а) $\Delta S = -161,9$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$, б) $\Delta S = -146$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$, в) $\Delta S = +26,3$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$;
6. $\Delta S = -282,8$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$; 7. $\Delta S = +22,4$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$; 8. $\Delta S = 0$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$;

9. $\Delta S = 242,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 10. $S = 230,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 11. $V = 2000 \text{ л}$;
 12. $\Delta S = +1,38 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 13. $\Delta S = +0,12 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 14. $\Delta S = +0,24 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;
 15. $\Delta S = +54,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 16. $\Delta S = +10,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 17. $\Delta S = +604,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;
 18. $\Delta S = +32,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 19. $\Delta S = +1,86 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 20. $\Delta S = +38,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;
 21. $\Delta S = +1,44 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 22. $\Delta S = -3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 23. $\Delta S = -103,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;
 24. $\Delta S = +163,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; 25. $\Delta S = +176,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;

Глава 5

3. $K_c = 40$; 4. $K_c = 9$; 5. $K_c = 0,02$; 6. $K_c = 1,92$; $c(\text{NO}_2) = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $\alpha = 0,8$; 7. $K_c = 0,23$; $c(\text{NOCl}_2) = 0,09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{NO}) = 0,59 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 8. $K_c = 8$; $c(\text{CO}) = 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 9. $K_c = 1,14 \cdot 10^{-4}$; 10. $K_c = 1,2 \cdot 10^{-4}$;
 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4,09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{NO}) = 4,94 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{NH}_3) = 1,08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 11. $K_c = 6,33 \cdot 10^5$; $c(\text{H}_2) = 5,14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{HF}_3) = 3,45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $c(\text{HF}) = 8,16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 12. $K_c = 0,634$, $K_p = 2,63 \text{ (МПа)}$;
 13. а) $K_p = 0,1$; б) $K_p = 10$; 14. $c(\text{CO}) = c(\text{H}_2\text{O}) = 0,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $c(\text{CO}_2) = 0,16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{H}_2) = 0,36 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 15. $c(\text{SO}_3) = 0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $c(\text{O}_2) = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 16. $c(\text{CO}) = 0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{CO}_2) = 0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 17. $c(\text{NO}) = 0,0363 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{O}_2) = 0,0232 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 18. $K_p = 79,3 \text{ (атм)}$;
 19. $c(\text{SO}_2) = 0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{O}_2) = 0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{SO}_3) = 3,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $P = 2,229 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $K_p = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ (Па}^{-1}\text{)}$; 20. $K_c = 93,32$; 21. $K_p = 4,03 \cdot 10^{24}$;
 $K_p = 1,61 \cdot 10^{12}$; $K_p = 6,3 \cdot 10^{-91}$; $K_p = 2,58 \cdot 10^{-38}$; 22. $\alpha = 80 \%$;
 23. $K_p = 1,46 \text{ (атм)}$; 24. $P = 6,57 \text{ атм}$; 25. $P = 230,7 \text{ атм}$; 26. $P(\text{Br}_2) = 0,063 \text{ атм}$;
 $P(\text{IBr}) = 0,101 \text{ атм}$; 28. $K_p = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ (Па)}$; 30. $K_c = 496$; 31. $c(\text{CO}) =$
 $= c(\text{H}_2\text{O}) = 0,68 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c(\text{H}_2) = c(\text{CO}_2) = 0,32 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Глава 6

6. $> 8,2$.

Глава 7

2. $\alpha = 21 \%$; 3. $k = 0,1 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$; 6. $k = 0,0115 \text{ мин}^{-1}$;
 7. $c = 0,407 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 8) $x = 80 \%$; 10. $\tau = 2,2 \text{ мин}$.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ К ИЗУЧЕНИЮ

Петров А. Н. Химическая термодинамика / А. Н. Петров. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2006. — 298 с. — ISBN 5-7996-0241-2.

Гаврилова Л. Я. Основы химической термодинамики : сб. контрольных вопр. и задач к семинарам : учеб.-метод. пособие / Л. Я. Гаврилова, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 40 с.

Зайцев О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции : учеб. пособие для вузов / О. С. Зайцев. — Москва : Химия, 1990. — 352 с. — ISBN 5-7245-0193-7.

Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — Москва : Высш. школа, 1999. — 527 с. — ISBN 5-06-003627-8.

Полторак О. М. Термодинамика в физической химии / О. М. Полторак. Москва : Высш. школа, 1991. 319 с. — ISBN 5-06-002041-X.

Еремин В. В. Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др. — Москва : Экзамен, 2005. — 480 с. — ISBN 5-472-00834-4.

Учебное издание

Мазурин Максим Олегович
Гаврилова Людмила Яковлевна
Волкова Надежда Евгеньевна

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>Н. В. Чапаева</i>
Корректор	<i>Н. В. Чапаева</i>
Оригинал-макет	<i>Л. А. Хухаревой</i>

Подписано в печать 02.04.2025. Формат 60 × 84^{1/16}
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,16
Уч.-изд. л. 9,2. Тираж 30 экз. Заказ 23

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

