

**ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА И  
КИНЕТИКА  
ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ**

Минск БГМУ 2018

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением  
по высшему медицинскому, фармацевтическому образованию  
в качестве учебно-методического пособия для студентов  
учреждений высшего образования, обучающихся  
по специальности 1-79 01 08 «Фармация»



Минск БГМУ 2018

УДК 544.3:615.1(075.8)  
ББК 24я73  
Х46

А в т о р ы: Е. В. Барковский, В. В. Хрусталёв, С. В. Ткачёв, О. П. Болбас,  
Е. Ю. Буйницкая, О. В. Контява, О. Н. Юзефович

Р е ц е н з е н т ы: д-р биол. наук, проф. каф. химии Витебского государственного  
университета им. П. М. Машерова А. А. Чиркин; каф. общей и биоорганической химии  
Гродненского государственного медицинского университета

**Химическая** термодинамика и кинетика для провизоров : учебно-методичес-  
Х46 кое пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – Минск : БГМУ, 2018 – 274 с.

ISBN 978-985-21-0111-0.

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

Предназначено для студентов 2-го курса фармацевтического факультета.

УДК 544.3:615.1(075.8)  
ББК 24я73

ISBN 978-985-21-0111-0

© УО «Белорусский государственный  
медицинский университет», 2018

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

Химическая термодинамика и кинетика являются фундаментом для всех остальных разделов физической и коллоидной химии. Основатели термодинамики и кинетики жили в конце XIX – начале XX века, когда философские концепции, стремящиеся объяснить устройство вселенной, были настолько же популярны среди исследователей, как высшая математика, оперирующая производными, логарифмами и интегралами. Не утратив красоты идей и фундаментальных законов, термодинамика и кинетика стали прикладными дисциплинами, используемыми для решения практических задач в медико-биологических и фармацевтических исследованиях.

# ГЛАВА 1

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

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

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

### 1.1 ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **Задачи химической термодинамики:**

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

## 1.2 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Интенсивные переменные не являются аддитивными.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

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

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

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

Эту функцию можно продифференцировать:

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

Таким образом, бесконечно малое изменение свойства выражается полным дифференциалом.

---

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

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

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

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

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

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

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

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

3) в результате любого циклического процесса (процесса, в результате протекания которого, система возвращается в исходное состояние) функция состояния не изменяется (круг добавляется к значку интеграла).

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

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

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

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

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

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

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

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



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

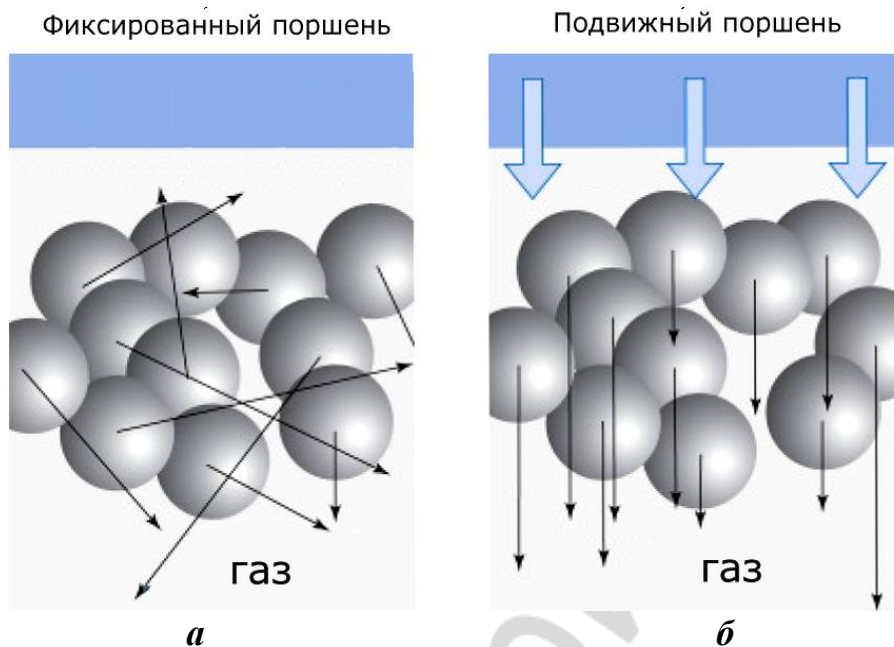


Рис. 1.1. К пояснению понятия «работа»

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

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

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

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

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

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

Традиционно механическую работу представляют как работу расширения или сжатия газа.

Рассмотрим прямоугольный поршень, показанный на рис. 1.2.

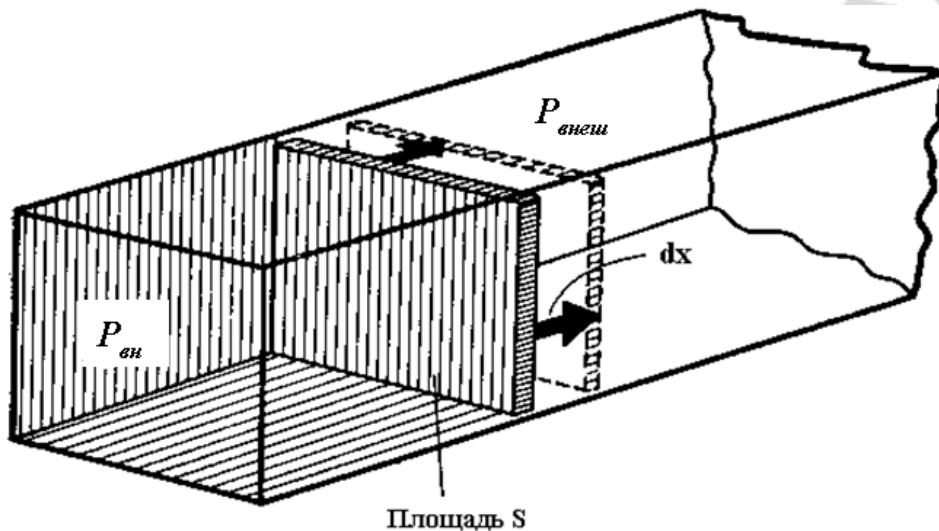


Рис. 1.2. Расчет работы расширения газа

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

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

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

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

где  $\delta A$  — бесконечно малое количество работы,  $dV$  — бесконечно малое изменение объема. Символ  $\delta$  (малая буква «дельта») применяется для обо-

значения бесконечно малого количества, в отличие от знака дифференциала  $d$ .

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

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

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

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

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

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

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

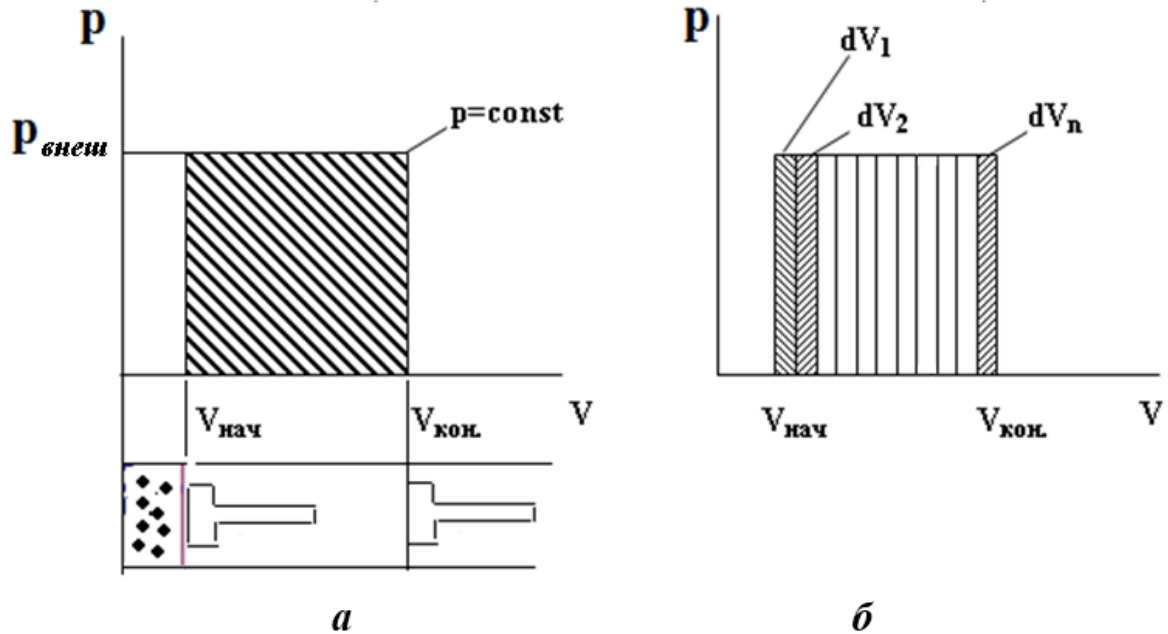


Рис. 1.3. Работа расширения газа против постоянного внешнего давления

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

$$A = p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + \dots + p_n dV_n = \sum_{j=1}^n p_j dV_j =$$

$$A = \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} p_{\text{внеш}} dV = p_{\text{внеш}} \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} dV = p_{\text{внеш}} \Delta V, \quad (1.9)$$

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

$\int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}}$  означает сумму всех членов по интервалу от начального объема до

конечного, когда все  $dV_j$  стремятся к нулю; его называют интегралом от  $p dV$  в пределах от  $V_{\text{нач.}}$  до  $V_{\text{кон.}}$

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

3. *Изотермическое обратимое расширение против переменного внешнего давления.* В термодинамике *обратимым* называется процесс, который можно в любой момент времени заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-нибудь переменную на бесконечно малую величину. Обратимый процесс часто определяют как ряд последовательных состояний равновесия (более подробно термодинамически обратимые процессы рассмотрены ниже в этой главе в разделе «Термодинамические процессы»).

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

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

$$P_{\text{внеш}} \cdot dV = (p_{\text{вн}} - dp)dV = p_{\text{вн}} \cdot dV - dp \cdot dV.$$

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

$$\delta A = p_{\text{внеш}} dV = p_{\text{вн}} dV, \quad (1.10)$$

Важно помнить, что, хотя в это выражение и входит давление заключенного в объем газа, оно входит лишь потому, что внешнее давление фактически равно ему (это обеспечивает обратимость). Общее количество работы, сделанное системой при изменении объема газа от  $V_{\text{нач.}}$  до  $V_{\text{кон.}}$ , получается суммированием бесконечно малых вкладов  $p_{\text{вн}} \cdot dV$  ( $p_{\text{вн}}$  в данном случае величина переменная и поэтому не может быть вынесена за знак интеграла):

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

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

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

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

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

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

После интегрирования этого уравнения получим:

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

---

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

для  $n$  молей газа

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

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

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

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{вн}} = nRT/V.$$

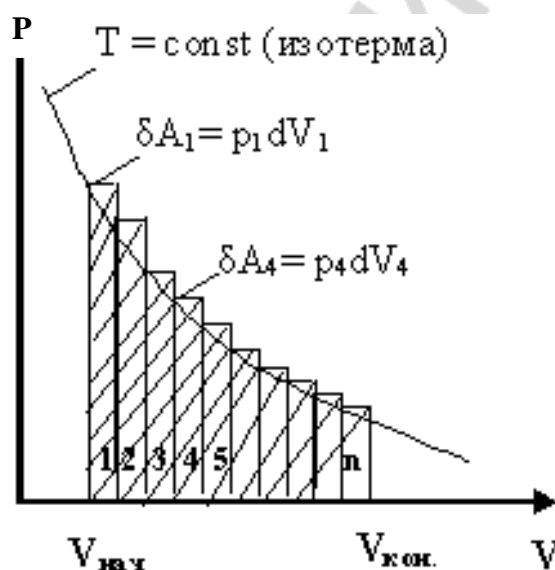


Рис. 1.4. Обратимая изотермическая работа расширения идеального газа

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

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

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

Процесс	$A$
Расширение в вакуум	$A = 0$
Необратимое расширение против постоянного внешнего давления $p_{\text{внеш}}$ ( $p_{\text{внеш}} \neq p_{\text{вн}}$ ; $p_{\text{внеш}} = \text{const}$ )	$A = p_{\text{внеш}} \int_{V_1}^{V_2} dV = p_{\text{внеш}}(V_2 - V_1)$
Изотермическое обратимое расширение ( $p_{\text{внеш}} = p_{\text{вн}}$ )	$A = \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} p_{\text{вн}} dV$ $A = RT \ln(V_2/V_1)$

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

$$\begin{aligned} \text{а) } A_{\text{обр.}} &= nRT \cdot \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2) = \\ &= (0,85 \text{ моль}) \cdot [8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] (300 \text{ К}) \ln(15/1) = 5741,3 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

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

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

где  $p_{\text{внеш}}$  — внешнее давление.

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

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

Таким образом,

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

*Ответ:*  $A_{\text{обр.}} = 5741,3 \text{ Дж}$  почти в 3 раза больше, чем  $A_{\text{необр.}} = 1978,9 \text{ Дж}$ .

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

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

равна произведению коэффициента поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) на изменение площади поверхности жидкости ( $\Omega$ ) и т. д.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В общем виде имеем:

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

где  $n$  — число внешних сил, действующих на систему.

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

Таблица 1.2

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

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

Суммы или интегралы, подобные тем, которые фигурируют в выражениях (1.12 и 1.13), так важны и так часто встречаются, что мы сделаем теперь небольшое математическое отступление и покажем, как они вычисляются. Любое число можно представить как некоторое основное число, возведенное в степень, указываемую маленьким числом вверху, которое называется показателем. Основное число называется основанием. Степень, в которую возводится основание, называется логарифмом. Так, если  $y = a^x$ , то говорят: «логарифм  $y$  по основанию  $a$  равен  $x$ », или  $\log_a y = x$ . Часто в качестве основания используется число 10. Так, если  $100 = 10^2$ , то пишут  $\log_{10} 100 = 2$  или  $\lg 100 = 2$ . Логарифмы по основанию 10 называются десятичными логарифмами и обозначаются символом  $\lg$ . В англоязычных странах для десятичных логарифмов используется символ  $\log$  без указания основания.

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

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

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

которые справедливы при любом основании.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Последний шаг требует некоторого пояснения. Мы получили, что отношение  $dV/V$ , которое представляет собой просто очень малое относительное изменение  $V$ , равно  $d(\ln V)$ , т. е. очень малому изменению или дифференциалу натурального логарифма  $V$ . Подумав, можно понять, что это следует из последнего равенства в (1.20), которое дает разность натурального логарифма от  $(V+dV)$  и натурального логарифма от  $V$ , т. е. изменение величины натурального логарифма  $V$  при переходе от  $V$  к  $V+dV$ . Мы обозначили это малое изменение как дифференциал  $\ln V$ , т. е.  $d(\ln V)$ . Подставив  $d(\ln V)$  вместо каждого из членов  $dV/V$  в (1.13) получим:

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

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

Основной результат этого упражнения можно записать в виде:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Полное количество теплоты в каком-либо процессе определяется интегралом:

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

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

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

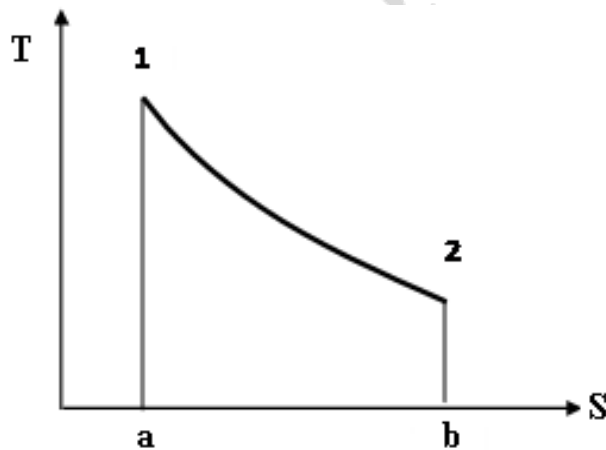


Рис. 1.5. Изображение теплоты в  $T$ - $S$ -диаграмме

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

Таким образом, работа и теплота являются характеристиками не системы, а процессов, в результате которых происходит изменение внутренней энергии системы  $U$  и окружающей среды. Другими словами, теплота и работа зависят от наличия и характера термодинамического процесса, т. е. они являются *функциями процесса*. Разница между ними состоит в том, что теплота является формой передачи микрофизического, неупорядоченного движения частиц (и, соответственно, энергии этого движения),

работа же представляет собой форму передачи энергии упорядоченного, организованного движения материи. Важно отметить, что работа и теплота представляют собой некоторые идеальные способы изменения внутренней энергии системы, практически никогда не осуществляющиеся в чистом виде. Любой реальный процесс может рассматриваться как совокупность двух независимых друг от друга процессов — совершения работы и теплообмена, а полное изменение внутренней энергии системы в реальном процессе можно записать в следующем виде:

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

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

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

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

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

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

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

- 1) *изохорным*, т. е. протекающим при постоянном объеме системы ( $V = \text{const}$ );
- 2) *изобарным* — при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ );
- 3) *изотермическим* — протекающим при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ );

- 4) изохорно-изотермическим ( $V = const$  и  $T = const$ );
- 5) изобарно-изотермическим ( $p = const$  и  $T = const$ );
- б) адиабатным — протекающим без теплообмена с окружающей средой ( $Q = 0$ ).

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

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

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

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

$$\Delta p = p_{внеш} - p_{вн} \gg 0$$

Если удалить стопор С, то под действием разности давлений поршень будет перемещаться влево, окружающая среда начнет совершать работу и *около поршня газ уплотнится, т. е. равновесное состояние внутри объема системы нарушится*  $p_{вн}^1 \ll p_{вн}^2$  (рис. 1.6, б). Чем больше разность давлений, тем больше скорость перемещения поршня и тем более неравновесным будет состояние газа в процессе. Таким образом, при неравновесных процессах сами понятия давления, температуры и других переменных, определяющих состояние системы, часто теряют смысл, так как в различных точках в один и тот же момент эти величины могут иметь совершенно различные численные значения. Следовательно, нельзя пользоваться и уравнениями состояния для описания связи между переменными.

Средние величины давления и температуры в системе, находящейся в неравновесном состоянии, не могут характеризовать это неравновесное



состояние, так как одним и тем же средним величинам давления и температуры могут соответствовать различные распределения этих переменных в системе, а, следовательно, и различные неравновесные состояния.

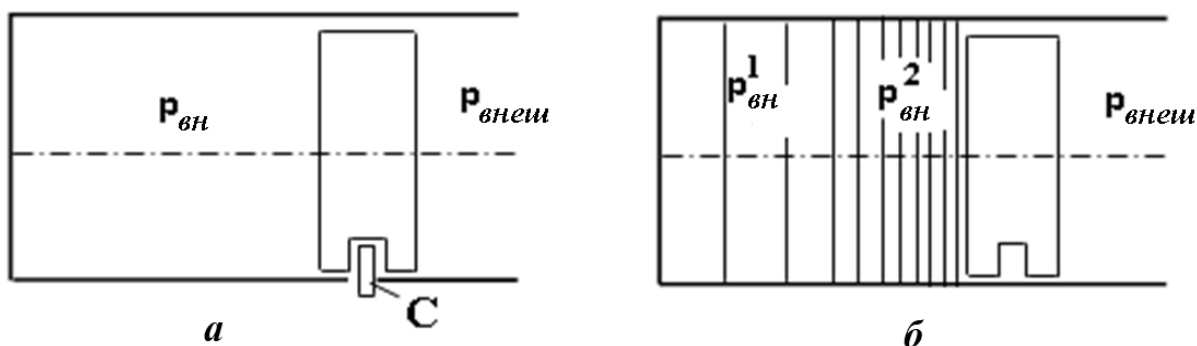


Рис. 1.6. Неравновесное сжатие газа:

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

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

$$\delta A = p_{\text{внеш}} dV = p_{\text{вн}} dV.$$

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

Подчеркнем, что *при неравновесном процессе невозможно выразить количество работы и теплоты через параметры состояния системы* не только потому, что параметры состояния становятся неопределенными при нарушении равновесного состояния в системе, но и потому, что часть энергии, переданной окружающей средой термодинамической системе в одном виде, воспринимается системой в ином виде.

Перечисленные выше трудности преодолеваются введением представления о *равновесном (обратимом)* процессе. Можно представить себе предельный случай процесса, для которого мы могли бы сохранить смысл

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

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

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{вн}} + \Delta p = p_{\text{вн}} (1 + \Delta p/p_{\text{вн}}),$$

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

То же самое относится к температуре

$$T_{\text{внеш}} = T_{\text{вн}} + \Delta T = T_{\text{вн}} (1 + \Delta T/T_{\text{вн}}).$$

Из полученных выражений видно, что чем меньше относительная разность давлений или температур, тем меньше будет степень неравновесности процесса и тем с большим основанием можно считать состояние системы в этом процессе равновесным. Процесс тем ближе будет к равновесному, чем меньше будет разность в давлениях и температурах между термодинамической системой и окружающей средой. Важно отметить, что существенна не абсолютная величина разности, а относительная, т. е. отношение разности к значению переменной в системе.

Сравним работу идеального газа в процессах термодинамически обратимого и необратимого расширения  $V_1 \rightarrow V_2$ . В качестве примера рассмотрим процесс обратимого изотермического расширения одного моля идеального газа. Представим себе, что 1 моль идеального газа находится в цилиндре (рис. 1.7), снабженном невесомым поршнем, который может перемещаться вдоль стенок без трения. Давление, которое газ оказывает на стенки цилиндра и поршень, уравновешено кучкой мельчайшего песка. Для поддержания постоянной температуры цилиндр помещен в термостат. Стенки цилиндра обладают идеальной теплопроводностью, так, что при расширении газа или при его сжатии температура не меняется. В начальный момент газ занимает объем  $V_1$  и находится под давлением  $p_1$ . Исходное состояние такой

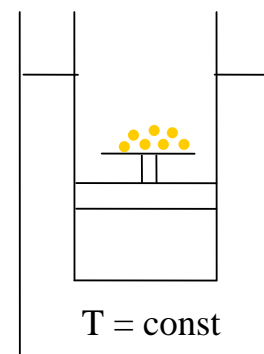


Рис. 1.7. К пояснению понятий обратимого и необратимого процессов

системы на графике  $p = f(V)$  изображено точкой 1 (рис. 1.8). Чтобы расширить газ, необходимо постоянно уменьшать внешнее давление.

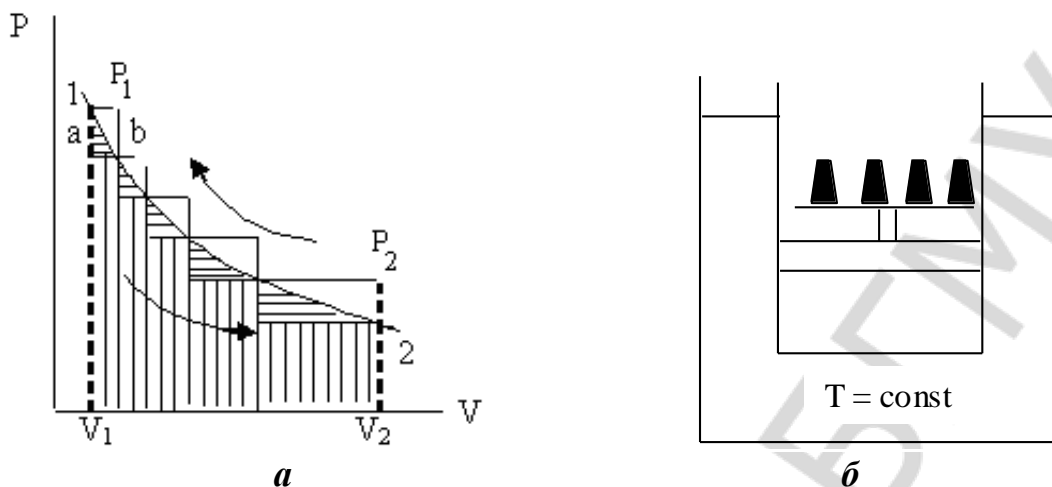


Рис. 1.8. К сравнению работы идеального газа в процессах термодинамически обратимого и необратимого расширения:  
*a* — зависимость объема от давления; *б* — к процессу необратимого расширения идеального газа

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

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

Представим себе обратный процесс. Мы последовательно переносим на поршень по одной песчинке бесконечно малой массы. В каждом случае давление газа будет возрастать на бесконечно малую величину. В конце концов, мы сможем перевести систему из конечного состояния 2 в начальное состояние 1. Графически этот процесс будет изображаться той же самой плавной кривой 2–1, но протекать в обратном направлении, т. е. система при переходе из конечного состояния в начальное будет проходить через те же промежуточные состояния давления и объема как в прямом, так и в обратном процессах. Изменения происходили на бесконечно малые величины и система в каждый момент времени находилась в равновесном состоянии, а переменные, определяющие состояние системы ( $p$  и  $V$ ), в каждый момент времени отличались от равновесных значений на бесконечно малые величины. Таким образом, если направленная вниз сила тя-

жести, действующая на поршень, лишь на бесконечно малую величину превосходит силу давления газа, то поршень будет бесконечно медленно двигаться вниз и совершать работу над газом. Наоборот, если сила давления газа на бесконечно малую величину превосходит силу тяжести, то движение будет направлено вверх, и газ будет совершать работу над поршнем (окружающей средой). *Процессы, протекающие в системе вблизи состояния равновесия и способные менять направление на обратное в любой момент при бесконечно малом изменении движущих сил, называются обратимыми.*

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

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

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

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

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

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

Перевод системы из состояния 1 в состояние 2 будем осуществлять последовательным снятием гирек. Снимаем одну гирьку. При этом внешнее давление мгновенно падает на конечную величину до значения, соответствующего точке  $a$ , а затем более медленно происходит расширение газа с совершением работы против уменьшенного давления (горизонтальный отрезок  $ab$ ) (см. рис. 1.8). В точке  $b$  система после поглощения теплоты и выравнивания температуры вновь оказывается в состоянии, соответствующем идеальной изотерме. Совершенная газом работа изобарного расширения будет изображаться прямоугольником с малой стороной  $ab$ .

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

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

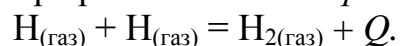
Это означает, что возвращение системы из конечного состояния в начальное происходит по другому пути и в окружающей среде остаются какие-то изменения.

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

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

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

Поясним это на примере реального самопроизвольного процесса:



Конечно, эту реакцию можно провести и в обратном направлении, если ввести в систему энергию, необходимую для разрыва связи в молекуле  $H_2$  и, таким образом, прийти к исходному состоянию. Такая возможность не противоречит первому закону термодинамики. Однако при проведении подобного процесса мы неизбежно должны будем вызвать изменения в каких-то других системах. Например, можно добиться диссоциации молекул водорода воздействием электрической дуги, но это будет означать, что из-

менилось состояние той электрической батареи, которая питает разряд. Вернуть батарею в исходное состояние можно только за счет каких-то изменений в других системах и т. д. С точки зрения термодинамики процесс называется обратимым только в том случае, если любую часть рассматриваемой системы можно вернуть к исходному состоянию, не вызывая изменений в других местах.

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

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

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

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

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

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

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

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

Полезная работа ( $A'$ ) может совершаться системой даже за счет того, что в промежуточных состояниях в процессе перехода системы из состояния I в состояние II могут возникать перепады давления, температур, электрических потенциалов, концентраций и др. (см. рис. 1.6, б). Теоретически, с помощью специальных устройств — механических, тепловых, электрических машин — за счет упомянутых неоднородностей отдельных частей системы может быть получена полезная работа  $A'$ . Если система не снабжена такими устройствами, то полезная работа  $A'$  получена не будет, и потенциальная работоспособность (избыток внутренней энергии) выделится в форме теплоты (*некомпенсированная теплота*). Заметим, что величина полезной работы  $A'$  зависит от природы промежуточных состояний и при различном проведении процесса может быть разной. Она не может превы-

шать некоторой предельной величины ( $A'_{\max}$ ), называемой *максимальной полезной работой*:  $A' \leq A'_{\max}$ .

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

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

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

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

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

- 1) обобщенные силы термодинамической системы всегда можно считать равными обобщенным силам окружающей среды;
- 2) система в любой момент процесса может считаться находящейся в равновесном состоянии;
- 3) количество энергии, отданное окружающей средой системе в определенной форме, всегда равно количеству энергии, воспринятому системой в той же форме.

**Энергия. Внутренняя энергия.** Понятие энергии — одно из основных физических понятий и поэтому не имеет исчерпывающего определения. Для наших целей примем, что *энергия* — это такая характеристика

движения и взаимодействия тел, которая связана с их способностью совершать изменение в состоянии системы и внешней среды.

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Геометрический смысл частной производной  $(\partial U/\partial V)_T$  ясно виден из рис. 1.9, а.

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

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

и мы имели бы другую частную производную. Это проиллюстрировано на рис. 1.9, б.

Теперь предположим, что и  $V$ , и  $T$  изменяются на бесконечно малую величину (рис. 1.9, в). Пренебрегая бесконечно малыми величинами второго порядка, получим:

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

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

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

Интерпретация этого уравнения проста: оно показывает, что (в закрытой системе *постоянного состава!*) любое бесконечно малое изменение  $U$

пропорционально бесконечно малым изменениям объема и температуры, причем коэффициентами пропорциональности являются частные производные. Нередко эти частные производные имеют легко распознаваемый физический смысл. В данном случае коэффициент  $(\partial U/\partial T)_V$  — теплоемкость при постоянном объеме. Другой коэффициент  $(\partial U/\partial V)_T$  — степень изменения внутренней энергии по мере изотермического изменения объема системы. Этот коэффициент можно определить, если измерить энергию, необходимую для сжатия, например, газа при постоянной температуре.

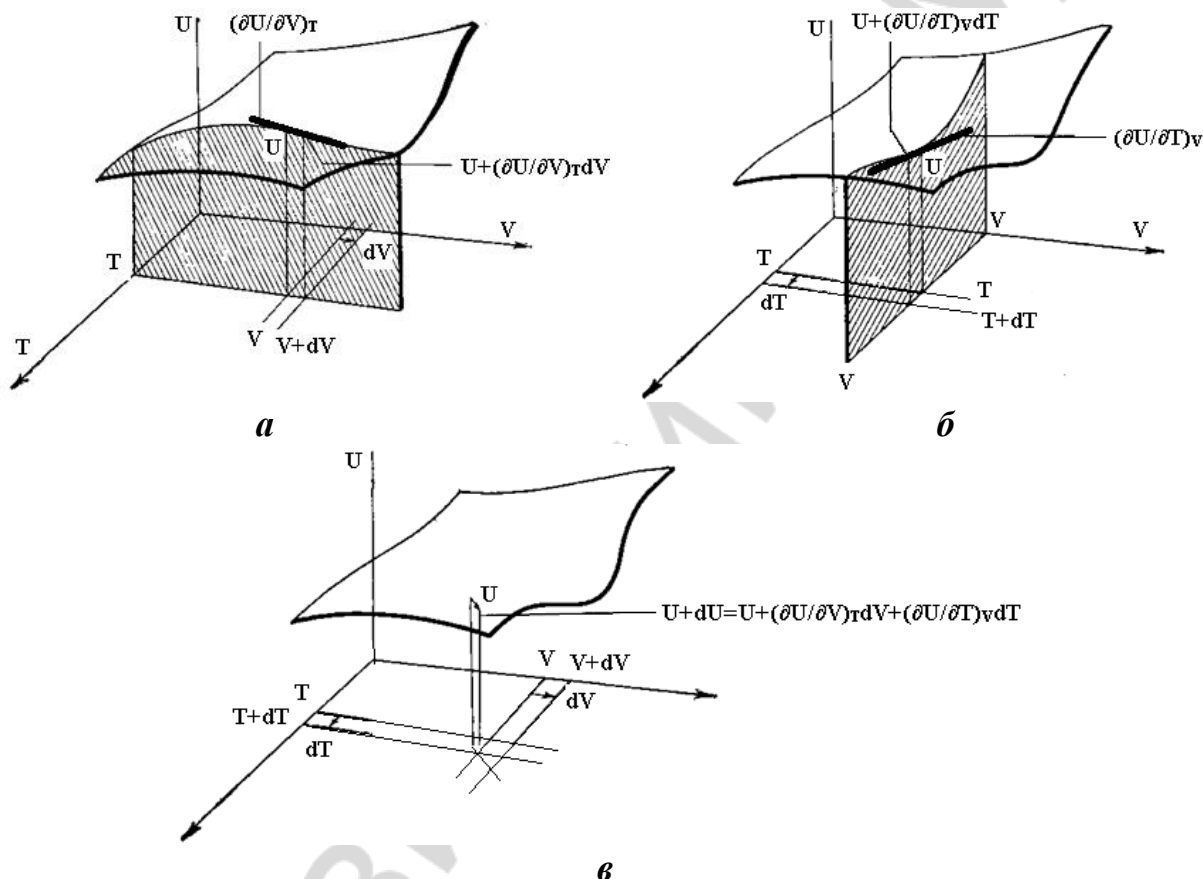


Рис. 1.9. Частные производные  $U$  по  $V$  (а) и  $T$  (б); в — общее изменение (общая производная)  $U$  при изменении как  $V$ , так и  $T$

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

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

**Решение.** Бесконечно малое изменение объема и температуры приводит к бесконечно малому изменению  $U$  (уравнение 1.39). Изменения, рас-

сма­три­вае­мые в дан­ном при­ме­ре, ма­лы и, в су­щес­ти, мо­гут рас­сма­три­ваться как бес­ко­неч­но ма­лые. Тогда по­лу­чаем урав­не­ние:

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

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

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

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

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

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

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

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

Для закрытых систем постоянного состава  $dn_i = 0$ .

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

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

Рассмотрим поведение идеального газа:

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

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

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

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

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

Если будем менять  $T$  при постоянных  $n$  и  $V$ , получим

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Мы будем проводить расчет в системе СИ: давление выразим в паскалях (Па) или килопаскалях (кПа), а объем — в кубических метрах. Значение  $R$  в таком случае будет равно 8,314 Дж·К·моль<sup>-1</sup>, а объем равен 0,03 м<sup>3</sup> (= 30 дм<sup>3</sup>). Тогда

$$P = nRT/V = 3 \cdot 8,314 \cdot 300 / 0,030 = 2,494 \cdot 10^5 \text{ Па} = 249,4 \text{ кПа} = 249,4 / 101,3 = 2,462 \text{ атм} \quad (1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}; \text{ мы используем только четыре значащих цифры}).$$

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

$$\Delta p = R[(n/V)\Delta T - (nT/V^2)\Delta V + (T/V)\Delta n] =$$

$$8,314 \left[ \frac{3,03}{0,03} - \frac{900}{(0,03)^2} (3 \times 10^{-5}) + \frac{300 \times 0,03}{0,03} \right] =$$

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

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

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

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

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

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

### 1.3 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где  $dU$  — полный дифференциал внутренней энергии системы,  $\delta Q$  — бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота),  $\delta A$  — бесконечно малое количество работы (элементарная работа).

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

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

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

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

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

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

и работа, сопровождающая этот же переход,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(сжатия) и при этом вместе с веществом поступает некоторое количество связанной с ним энергии.

Поэтому для открытых систем первый закон термодинамики записывают в виде:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Применим к этому выражению уравнение состояния одного моля идеального газа:

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

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

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

Таким образом, работа изобарного процесса пропорциональна разности температур газа.

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

Проинтегрировав уравнение (1.48), получим:

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

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

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

Уравнение (1.55) следует понимать следующим образом. Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из газа и поршня с грузом, уравновешивающего давление газа  $p$  внутри сосуда; такая система называется *расширенной*. Энергия расширенной системы, или энтальпия, равна сумме

внутренней энергии газа  $U$  и потенциальной энергии поршня с грузом  $pV$ :  
 $H = U + pV$ .

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

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

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

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \cdot dT. \quad (1.57)$$

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

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

и

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

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

3. *Изохорные процессы*: ( $V = const$ ).

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

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

Получается, что и для *изохорного процесса теплота является функцией состояния*, поскольку таковой является равная ей величина  $\Delta U$ .

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

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

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

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

Таким образом, мы нашли, что при нулевой общей работе количество теплоты при постоянном объеме ( $Q_V$ ) можно отождествить с изменением

внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ), а при постоянном давлении ( $Q_p$ ) — с изменением нового свойства — энтальпии ( $\Delta H$ ).

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

$$dH = dU + pdV + Vdp = dU + pdV \quad (p = \text{const}) \text{ и} \\ \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.61)$$

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

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

Вследствие малых абсолютных значений изменений объемов веществ в конденсированном состоянии различием между  $\Delta U$  и  $\Delta H$  можно пренебречь. Однако это не так для реакций с участием газообразных веществ.

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

$$pV_1 = n_1RT$$

и конечного состояний системы

$$pV_2 = n_2RT,$$

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

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT, \\ p\Delta V = \Delta nRT, \quad (1.62)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема системы в ходе реакции;  $\Delta n$  — приращение числа молей *газообразных* веществ в результате протекания химической реакции.

Подставляя (1.62) в (1.61), получаем:

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

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

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

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

Если химическая реакция сопровождается увеличением объема ( $p\Delta V > 0$ ), то для эндотермической реакции  $Q_p > Q_v$ , а для экзотермической реакции  $Q_p < Q_v$ . Это означает, что при постоянном давлении и температу-

ре часть тепла реакции расходуется на работу расширения системы, поскольку объем ее при этом увеличивается.

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

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

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

Согласно первому закону термодинамики в форме (1.45), получим

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

или

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

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

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

*Решение.* В процессе  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  произошло сжатие газа при постоянном давлении  $p = 1$  атм от объема  $V_1$  до одного моля жидкой воды

$$V_2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ (18 мл)}.$$

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

В системе СИ:  $R = 8,314$  Дж/(К·моль),  $1$  атм =  $101325$  Н/м<sup>2</sup>.

Таким образом,

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

Работа сжатия при постоянном давлении равна:

$$A = p(V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -101325 \text{ Н/м}^2 \cdot 0,0306 \text{ м}^3 = -3101 \text{ Дж}.$$

При испарении одного моля воды затрачивается теплота  $2260 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г} = 40680 \text{ Дж}$ , поэтому при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

$$Q = -40680 \text{ Дж}.$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону термодинамики:

$$\Delta U = Q - A = -40680 - (-3101) = -37579 \text{ Дж},$$

а изменение энтальпии — через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + A = -37579 + (-3101) = -40680 \text{ Дж}.$$

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

$$\text{Ответ: } A = -3101 \text{ Дж, } Q_p = \Delta H = -40680 \text{ Дж,} \\ \Delta U = -37579 \text{ Дж.}$$

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

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

*Решение.* Из (1.61) следует, что на соотношение между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  влияет знак величины изменения объема  $\Delta V$  в результате химической реакции. Рассмотрим эндотермическую реакцию разложения аммиака:

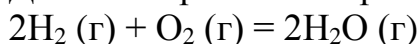


В результате этой реакции

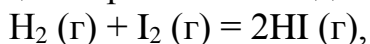
$$\Delta V = V_{\text{конеч.}} - V_{\text{исходн.}} = (3 + 1) - 2 = +2,$$

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

Для экзотермической реакции образования воды из простых веществ



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



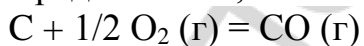
то  $\Delta H = \Delta U$ .

**Пример 5.** Теплота реакции неполного окисления углерода при постоянном объеме  $\Delta U = -109,2$  кДж при  $25^\circ\text{C}$ . Вычислить теплоту реакции  $\Delta H$  при той же температуре, но при постоянном давлении.

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

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

Предположим, что газообразные участники реакции



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

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

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных участников в результате протекания рассматриваемой реакции

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

Таким образом,

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

*Ответ:*  $\Delta H = -108,0$  кДж.

## 1.5 ПРИЛОЖЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ. ЗАКОН ГЕССА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

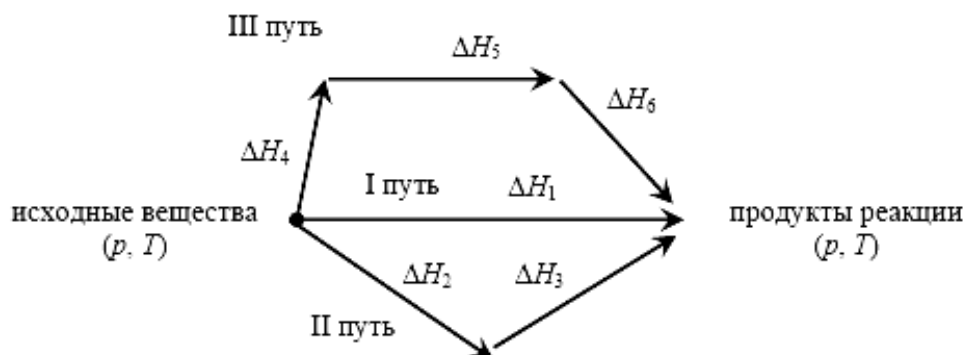


Рис. 1.10. Иллюстрация закона Гесса

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

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

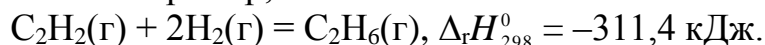
При написании термохимических уравнений реакций принято указывать тепловой эффект реакции и агрегатное состояние реагентов: (т) — твердый, (ж) — жидкий, (г) — газообразный реагенты и (aq) — водный раствор.

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

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

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

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



Эта реакция экзотермическая.

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

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

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

Стандартные энтальпии образования простых веществ принимаются равными нулю.

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

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

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

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

Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов принимаются равными нулю.

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

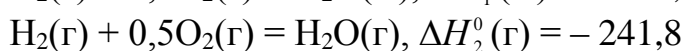
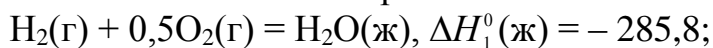
*Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.*

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

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

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

*Решение.* Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:





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



Тогда, согласно закону Гесса,



откуда

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

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

## 1.6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.6.1. Определение теплоемкости при постоянном объеме.

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

В соответствии с первым законом термодинамики имеем:

$$\delta Q = dU + pdV.$$

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

$$\delta Q_V = dU,$$

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

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

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

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

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

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

---

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

### 1.6.2. Определение теплоемкости при постоянном давлении.

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

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

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

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

Дифференцируя второй член, как произведение, получаем:

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

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

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

Член  $pdV$  сокращается, и остается:

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

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

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

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

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

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

Таким образом,  $C_p$  определяет зависимость энтальпии системы от температуры.

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

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

### 1.6.3. Связь между $C_p$ и $C_v$ .

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

Чтобы найти связь между  $C_p$  и  $C_v$  продифференцируем уравнение:

$$H = U + pV$$

по температуре:

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

и учтем, что

$$pV = RT$$

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

или

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

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

Таблица 1.3

Мольная теплоемкость газов при 25 °С

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

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

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

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

и

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

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

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

и

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

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

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

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

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

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

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

**Пример 8.** Рассчитать изменения  $\Delta U$  и  $\Delta H$  при нагревании 55,4 г Хе от 300 до 400 К.

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

Поскольку

$$\bar{C}_V = 3/2 R = 3/2 [8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] = 12,471 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

и

$$\bar{C}_p = 5/2 R = 5/2 [8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] = 20,785 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

имеем, согласно уравнениям (1.64) и (1.75)

$$\Delta U = n \bar{C}_V \Delta T = (0,42 \text{ моль}) [12,47 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] (100\text{К}) = 523,8 \text{ Дж,}$$

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

*Ответ:*  $\Delta U = 523,8$  Дж,  $\Delta H = 873,0$  Дж.

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

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

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

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

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

Поскольку

$$p_2 V_2 = nRT_2,$$

то

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

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

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

Ответ:  $T_2 = 238 \text{ К.}$

### 1.7 УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

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

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



имеем

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

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

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

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

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

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

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

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

Здесь  $(\partial \Delta_r H / \partial T)_p$  — температурный коэффициент изобарного теплового эффекта, т. е. приращение теплового эффекта, соответствующее изме-

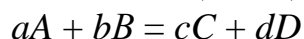
нению температуры на 1 градус;  $\Delta_r C_p$  — изменение изобарной мольной теплоемкости системы в химической реакции.

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

Умножая (1.90) на дифференциал температуры, получаем соотношение

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

Для реакции, представленной в общем виде,



величина  $\Delta_r C_p$  будет равна

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

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

Для изохорного процесса можно получить таким же путем аналогичное выражение:

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

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

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

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

Дифференциальная форма уравнения Кирхгофа:

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

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

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

Наоборот, если  $\Delta_r C_p < 0$ , то образуются менее теплоемкие вещества: при нагревании они поглощают меньше теплоты, чем реагенты, отчего больше теплоты выделяется в ходе реакции, а величина  $\Delta_r H$  (с учетом знака) является менее положительной, т. е. если  $\Delta_r C_p < 0$ , то  $(\partial \Delta_r H / \partial T)_p < 0$ .

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

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

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

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

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

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

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

Уравнения Кирхгофа применяют в трёх приближениях:

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{T_2} &= \Delta_r H_{T_1} \\ \Delta_r U_{T_2} &= \Delta_r U_{T_1}, \end{aligned}$$

т. е. тепловой эффект считается независящим от температуры.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Тогда подстановка в формулу (1.102) дает:

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

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

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

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

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

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

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

---

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

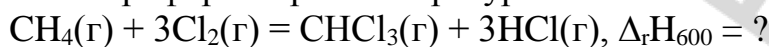
Подставляя выражение (1.104) в уравнение (1.100) и интегрируя от  $T_{298}$  до  $T$ , получаем выражение для теплового эффекта  $\Delta_r H_T$  с учетом зависимости изобарных теплоемкостей от температуры:

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

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

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

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



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

*Решение.* Стандартный тепловой эффект реакции:

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

Изменение теплоемкости в ходе реакции:

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

Если считать  $\Delta C_p$  не зависящим от температуры:

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

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

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

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

Расчёт  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c$ :

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

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

$$\Delta c = ((-90,7) - 1,12) \cdot 10^{-6} = -91,82 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/К}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{600} &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + 1/2 \Delta b(T^2 - 298^2) + 1/3 \Delta c(T^3 - 298^3) = \\ &= -302,4 \cdot 10^3 - 18,6 \cdot (600 - 298) + 49,5 \cdot 10^{-3} \cdot (600^2 - 298^2) - 30,61 \cdot 10^{-6} \cdot (600^3 - \\ &- 298^3) = -300,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -300,4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

*Ответ:*  $\Delta_r H_{600} = -292,3$  кДж/моль (без учета зависимости  $C_p = f(T)$ );

$\Delta_r H_{600} = -300,4$  кДж/моль (с учетом зависимости  $C_p = f(T)$ ).

**ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ**  
**Тема «Термохимия. Закон Гесса»**

**1. Функциями состояния системы являются:**

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

**2. Параметрами состояния системы являются:**

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

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

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

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

- а) работа; б) теплота.

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

- а) кинетическая энергия всех частиц (атомов, ионов, молекул), составляющих систему;  
б) кинетическая энергия системы как целого, связанная с движением системы;  
в) потенциальная энергия, отвечающая массе покоя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна;  
г) потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий всех частиц.

**6. В какой системе величина внутренней энергии будет наибольшей?**

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

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

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

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

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

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

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

**10. Какие из перечисленных процессов являются экзотермическими?**

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

**11. Какие из перечисленных процессов являются эндотермическими?**

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

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

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

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

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

**14. Функция состояния энтальпия была введена для описания процессов:**

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

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

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

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

- а)  $U$ ;      б)  $\Delta U$ ;      в)  $H$ ;      г)  $\Delta H$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- а) 53;            б) –53;            в) 105;            г) –105.

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

**1. Тепловой эффект химической реакции зависит:**

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

**2. Укажите *неправильные* утверждения:**

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

**3. Укажите верные утверждения:**

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

**4. Разность тепловых эффектов при постоянном давлении и при постоянном объеме при одной и той же температуре  $T$  для реакции  $SnO_{2(тв)} + 2C_{(тв)} = Sn_{(тв)} + 2CO_{(г)}$  равна  $nRT$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Укажите число  $n$ :**

- а) 2;            б) 3;            в) 4;            г) 6.

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

- |                                      |                            |
|--------------------------------------|----------------------------|
| а) $C = \delta Q/dT$ ;               | 1) изобарная теплоемкость; |
| б) $C = (\partial U/\partial T)_V$ ; | 2) истинная теплоемкость;  |
| в) $C = (\partial H/\partial T)_p$ ; | 3) средняя теплоемкость;   |
| г) $C = Q/\Delta T$ ;                | 4) изохорная теплоемкость; |

- д)  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ ;      5) зависимость теплоемкости индивидуального вещества от температуры;  
 е)  $C_p = a + bT + cT^2$ ;      б) зависимость изменения теплоемкости реакции от температуры.

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

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

**7. Термохимическое уравнение Кирхгофа может выражать зависимость:**

- а) энтальпии вещества от температуры при постоянном давлении;  
 б) теплоемкости вещества от температуры при постоянном давлении;  
 в) энтальпии вещества от давления при постоянной температуре;  
 г) изменения энтальпии процесса от температуры при постоянном давлении;  
 д) изменения энтальпии процесса от давления при постоянной температуре.

**8. Установите соответствие между математическим выражением и его описанием:**

- а)  $(d\Delta U/dT)_V = \Delta C_V$ ;  
 б)  $(d\Delta H/dT)_p = \Delta C_p$ ;  
 в)  $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p(T - 298)$ ;  
 г)  $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + 1/2\Delta b(T^2 - 298^2) + 1/3 \Delta c(T^3 - 298^3)$ ;  
 д)  $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_V(T - 298)$ .

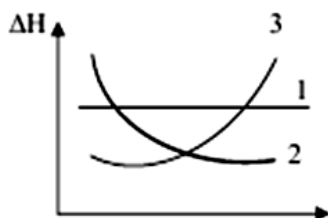
- 1) температурная зависимость изобарного теплового эффекта в дифференциальной форме;  
 2) температурная зависимость изобарного теплового эффекта в интегральной форме (теплоемкость не зависит от температуры);  
 3) температурная зависимость изохорного теплового эффекта в дифференциальной форме;  
 4) температурная зависимость изобарного теплового эффекта в интегральной форме (теплоемкость зависит от температуры);  
 5) температурная зависимость изохорного теплового эффекта в интегральной форме (теплоемкость не зависит от температуры).

**9. Уравнение Кирхгофа показывает, что:**

- а) зависимость теплового эффекта реакции от температуры определяется изменением теплоемкости системы в результате протекания реакции;  
 б) если теплоемкость продуктов реакции больше теплоемкости исходных веществ ( $\Delta C_p > 0$ ), то повышение температуры делает реакцию более эндотермической (менее экзотермической);

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

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



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

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

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

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

Вещество	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$O_{2(g)}$
$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	46	63	31

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

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

**13. Определить тепловой эффект реакции сгорания теллура массой 1,92 г, если энтальпия образования оксида теллура (IV) составляет –322 кДж/моль?**

- а) 48,30 кДж;                      в) 4,83 кДж;
- б) –48,30 кДж;                      г) –4,83 кДж.

**14. Определить тепловой эффект реакции сгорания серы массой 240 г, если известно, что изменение энтальпии реакции образования оксида серы (IV) из кислорода и серы равно –297 кДж/моль?**

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

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

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



**16. Энтальпии образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(\text{тв})}$  соответственно равны – 393,5; – 286,0; – 1274 кДж/моль. Определите тепловой эффект фотосинтеза:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(\text{тв})} + 6\text{O}_2_{(\text{г})}$ :**

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

**17. Интегральная теплота растворения — это энтальпия растворения:**

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

**18. Теплота гидратообразования — это теплота, которая:**

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

### ЗАДАЧИ

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

*Ответ:* 0,1225 моль/л; 4,47 г.

**2.** При образовании оксида углерода (IV) из углерода и кислорода при  $V = \text{const}$  и температуре  $T = 298$  К тепловой эффект  $Q_v = -393,5$  кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции  $\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$  при  $p = \text{const}$  и той же температуре.

*Ответ:*  $Q_p = Q_v$ .

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

*Ответ:*  $Q_v = -280,5$  кДж/моль.

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

Ответ:  $Q_p = -289,5$  кДж/моль.

5. Найти тепловой эффект реакции  $2N_2 + 6H_2O = 4NH_3 + 3O_2$  при  $T = 400$  К (все участники реакции в газообразном состоянии). Значения стандартных энтальпий образования, теплоемкостей при постоянном давлении  $C_p$  и значения коэффициентов уравнения  $C_p = a + bT + cT^2$  для всех участников реакции равны:

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

Ответ: 1266,65 кДж/моль.

6. Энтальпия сгорания CO в  $CO_2$  и  $H_2$  в  $H_2O$  при стандартных условиях соответственно равны  $-283$  кДж/моль и  $-241,8$  кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции ( $\Delta H_r^0$ )  $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$  при тех же условиях.

Ответ:  $-41,2$  кДж/моль.

7. Стандартная энтальпия реакции  $CH_4(g) + CO_2(g) = 2CO(g) + 2H_2(g)$ , протекающей в газовой фазе при 900 К, равна 260119 Дж. Теплоемкость реагентов (в Дж/моль·К):

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

Найти тепловой эффект рассматриваемой реакции  $\Delta H_{800}^0$  приняв, что средняя теплоемкость в интервале 800–1000 К равна:

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

Результат расчета сравнить с литературной величиной  $\Delta H = 259199$  Дж.

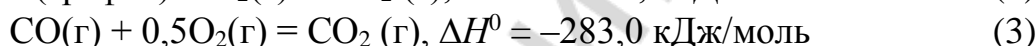
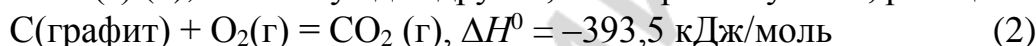
Ответ: 259,2 кДж.

8. Найти тепловой эффект реакции гидрирования бензола, протекающей в газовой фазе при 1000 К:  $C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{12(g)}$ . Значения стандартных энтальпий образования, теплоемкостей при постоянном давлении  $C_p$  и значения коэффициентов уравнения  $C_p = a + bT + cT^2$  для всех участников реакции равны:

Участники реакции	$C_6H_6$	$H_2$	$C_6H_{12}$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	82,89	0	-123,08
$C_p$ , Дж/(моль·К)	81,67	28,83	106,27
$a$ , Дж/(моль·К)	-33,90	29,08	-67,66
$b \cdot 10^3$ , Дж/(моль·К)	471,87	-0,84	679,45
$c \cdot 10^6$ , Дж/(моль·К)	-298,34	2,01	-380,76

Ответ: -223,9 кДж; -249,4 кДж.

9. Определить тепловой эффект  $\Delta H_c^0$  трудно осуществимой реакции сгорания углерода с образованием оксида углерода (II):  $C(\text{графит}) + 0,5 O_2(g) = CO(g)$  (1), используя две другие, легко реализуемые, реакции:



Ответ: -110,5 кДж/моль.

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

Ответ: 44 кДж/моль.

11. Растворение 1 моль  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  идет с поглощением 78,7 кДж теплоты, а его дегидратация — с поглощением 81,6 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект (кДж/моль) растворения безводной соли.

Ответ: -2,9 (кДж/моль)

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

Ответ: -92 (кДж/моль)

## ГЛАВА 2

### ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

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

*Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.*

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

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

#### 2.1 ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **2.2 СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ**

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

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

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

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

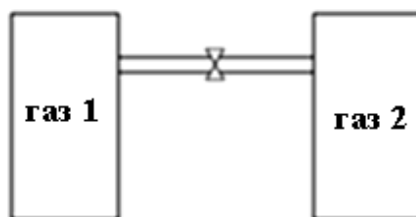


Рис. 2.1. Иллюстрация 2-го закона термодинамики

Если этот вентиль открыть, то газы немедленно начнут перемешиваться посредством диффузии, которая является типичным необратимым процессом. Этот процесс идет самопроизвольно и сопровождается возрастанием энтропии системы.

При этом процессе происходит в то же время переход системы из состояния менее вероятного (когда молекулы одного вида сгруппированы в одной части объема, а молекулы другого вида — в другой части объема) в более вероятное (когда молекулы каждого данного вида равномерно распределены по всему объему системы). Очевидно, что обратный процесс, при котором в одной части объема сгруппировались бы все молекулы одного вида, а в другой части — другого вида, является настолько маловероятным, что практически он может считаться невозможным. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в системах, состоящих из большого числа частиц, как правило, самопроизвольно могут протекать процессы перехода от менее вероятного к более вероятному состоянию. Количественно вероятность состояния системы можно выразить термодинамической вероятностью. Что такое термодинамическая вероятность?

Введем сначала определения микросостояния и макросостояния системы.

Макросостояние системы — это состояние всей системы в целом, характеризующееся определенными термодинамическими параметрами — давлением, температурой, объемом. Природа этих параметров носит статистический характер, так как они представляют собой усредненные величины, получающиеся в результате движения огромного числа молекул. Как известно, температура газа определяется средней кинетической энергией движения всех его молекул; давление газа обусловлено средним зна-



чением импульсов молекул, воздействующих на стенки сосуда, в котором он находится.

Для описания свойств термодинамической системы в целом, состоящей из большого количества молекул, недостаточно применять только законы механики, описывающие микроявления, а требуется в сочетании с этими законами также применять законы теории вероятности, устанавливающие общие статистические закономерности.

Такой подход к изучению состояния термодинамической системы позволяет определить меру вероятности определенного состояния системы.

В термодинамической системе при самопроизвольном переходе теплоты от более нагретого тела к менее нагретому наиболее вероятным состоянием системы является состояние, при котором температуры во всех частях системы одинаковы. Такое состояние макросистемы обеспечивается большим числом микросостояний. Микросостояние системы определяется координатами и скоростью каждой конкретной частицы (молекулы, атома, иона). В результате хаотического движения молекул и непрерывных их столкновений имеет место непрерывная смена микросостояний, и, если они эквивалентны, с точки зрения реализации определенного макросостояния, то это макросостояние останется неизменным. Различие между микросостояниями обусловлено различными наборами положений молекул в пространстве при различных величинах энергии каждой конкретной молекулы. Таким образом, макросостояние системы может долго сохраняться при непрерывной смене микросостояний. Важно отметить, что микросостояния — это стационарные квантовомеханические состояния, образующие дискретный набор. Отсюда следует, что число микросостояний, которые могут в принципе реализовываться при сохранении значений глобальных термодинамических параметров состояния ( $p$ ,  $T$ ,  $V$  и т. д.), является ограниченным и может быть подсчитано.

Для выражения особенностей макросистемы и их изменений применяют теорию вероятности. В теории вероятности под математической вероятностью понимают отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию к общему числу возможных случаев. Математическая вероятность всегда меньше единицы.

Под термодинамической вероятностью ( $W$ ) понимают число микросостояний, с помощью которых могут быть обеспечены термодинамические параметры данного макросостояния системы. Другими словами, термодинамическая вероятность представляет собой число микросостояний, отвечающее данному запасу внутренней энергии при заданном объеме системы.

Каждое микросостояние определяется энергией движения частиц и их взаимным расположением, в зависимости от чего одно состояние может быть весьма вероятным, а другое — совершенно невероятным.

В отличие от математической вероятности термодинамическая вероятность выражается целым числом и тем большим, чем большее количество молекул принято в расчет.

Каждое новое макросостояние изолированной системы при протекании в ней самопроизвольных необратимых процессов имеет большее количество микросостояний, чем их имелось в предыдущем макросостоянии. Поэтому термодинамическая вероятность состояния системы в этом случае растет. Система приближается к наиболее вероятному ее состоянию.

Так как при протекании в изолированной системе самопроизвольных необратимых процессов увеличивается энтропия системы, то, по-видимому, энтропия и термодинамическая вероятность являются взаимосвязанными величинами.

Статистическое толкование этого положения, т. е. по существу статистическое обоснование второго закона термодинамики, и было предложено Больцманом. Он пришел к выводу, что математически изменение энтропии системы при осуществлении в ней необратимых процессов можно выразить через термодинамическую вероятность состояния системы. Л. Больцман предположил существование функциональной зависимости между  $S$  и  $W$ :

$$S = f(W).$$

Так, если рассмотреть две части системы А и В в состоянии равновесия, то энтропия системы выразится суммой:

$$S = S_A + S_B, \quad (2.1)$$

а термодинамическая вероятность осуществления результирующего состояния равна произведению термодинамических вероятностей для отдельных частей

$$W = W_A \cdot W_B. \quad (2.2)$$

В соответствии с этим имеем:

$$S(W_A W_B) = S(W_A) + S(W_B). \quad (2.3)$$

Это известное функциональное уравнение; ему удовлетворяет логарифмическая функция. Таким образом, мы приходим к известной формуле:

$$S = k \ln W. \quad (2.4)$$

Полученное соотношение является уравнением Больцмана. Из уравнения следует, что энтропия системы пропорциональна логарифму термодинамической вероятности состояния системы. В нем  $k$  — коэффициент пропорциональности — постоянная Больцмана, представляющая отношение универсальной газовой постоянной к числу молекул в 1 моль газа, т. е. она оказывается равной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  — универсальная газовая постоянная;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  — постоянная Авогадро.

Изменение же энтропии в процессе определяется изменением термодинамической вероятности:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln(W_2/W_1). \quad (2.5)$$

Таким образом, согласно уравнению Больцмана энтропия является мерой вероятности термодинамического состояния системы.

Следовательно, возрастание энтропии в изолированной системе при необратимых процессах показывает лишь наиболее вероятное направление процесса. Как бы ни была мала вероятность какого-либо процесса, он когда-нибудь может произойти, если явление наблюдается достаточно долго. Иначе говоря, уменьшение энтропии не невозможно, а лишь крайне маловероятно. Тем самым необратимость, а поэтому и утверждение о невозможности самопроизвольного уменьшения энтропии в изолированных системах, лишается своего абсолютного значения, и второй закон термодинамики раскрывается перед нами как закон вероятности. Этим он отличается от первого закона, являющегося абсолютным, и, следовательно, справедлива еще одна формулировка, данная Больцманом: *«Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным»*.

Другими словами, система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Для оценки множества микросостояний реальной системы применим формулу Больцмана к воде.

Абсолютная энтропия ( $S^0$ ) воды, относящаяся к стандартным условиям ( $T = 298\text{K}$ ,  $p = 1$  атм,  $n = 1$  моль), составляет:

$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = 70 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = 180 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Отсюда число микросостояний в расчёте на 1 моль частиц:

$$W_{\text{ж}} = e^{S^0/R} = 4,6 \cdot 10^3,$$

$$W_{\text{г}} = e^{S^0/R} = 2,6 \cdot 10^9.$$

Получается, что на  $6 \cdot 10^{23}$  молекул жидкой воды при  $25^\circ\text{C}$  имеется около 5000 равновероятных микросостояний, а в газообразном состоянии число микросостояний почти на 6 порядков выше.

Эта взаимосвязь между энтропией и термодинамической вероятностью состояния системы и отражает статистическую природу второго закона термодинамики.

### 2.3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Термодинамическое определение энтропии было обосновано в середине XIX века Р. Клаузиусом, который показал, что между изменением энтропии в каком-либо процессе и теплотой этого процесса существует определенная связь.

Рассмотрим обратимое изотермическое расширение одного моля идеального газа от начального объема  $V_1$  до конечного объема  $V_2$ . Мысленно разделим объем газа на  $X$  ячеек, из которых каждая занимает объем « $a$ » и может вмещать только одну молекулу газа. Термодинамическая вероятность будет определяться равенством  $W = X^N$ , где  $N$  — число Авогадро. Тогда  $W_1 = (V_1/a)^N$  и  $W_2 = (V_2/a)^N$ . Ранее было показано, что изменение энтропии в каком-либо процессе определяется соотношением:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln(W_2/W_1). \quad (2.6)$$

Подставляя в уравнение (2.6)  $(V_2/a)^N$  и  $(V_1/a)^N$  вместо  $W_2$  и  $W_1$  соответственно, получим:

$$\Delta S = k \ln(V_2/a)^N - k \ln(V_1/a)^N = kN(\ln V_2/V_1) = R \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S = R \ln(V_2/V_1). \quad (2.7)$$

Известно, что поглощенная при обратимом изотермическом расширении одного моля идеального газа теплота равна:

$$Q = RT \ln(V_2/V_1), \quad (2.8)$$

или

$$Q/T = R \ln(V_2/V_1). \quad (2.9)$$

Из уравнений (2.7) и (2.9) приходим к важному результату:

$$\Delta S = Q_{\text{обр.}}/T, \quad (2.10)$$

т. е. в обратимых изотермических процессах изменение энтропии равняется тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру системы, т. е. температуру, при которой этот процесс проводился. Стоящее в правой части равенства отношение теплоты к температуре, при которой система эту теплоту получает, называется *приведенной теплотой*. Равенство (2.10) относится к изменению энтропии, не определяя полностью саму энтропию. Эта формула применима только для изотермических процессов ( $T = \text{const}$ ).

Для обратимого перехода бесконечно малого количества теплоты предыдущее выражение можно записать в следующем виде:

$$dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T \text{ (равенство Клаузиуса)}, \quad (2.11)$$

где  $dS$  — полный дифференциал,  $\delta Q$  — неполный дифференциал, который, однако, при делении на температуру системы  $T$  становится полным; в этом случае абсолютная температура является интегрирующим делителем, т. е. величиной, от деления на которую неполный дифференциал приобретает свойства полного;  $\delta Q/T$  — элементарная приведенная теплота.

Это определение энтропии позволяет представить элементарную теплоту в такой же форме, как и различные виды работы:

$$\delta Q_{\text{обр.}} = TdS, \quad (2.12)$$

где температура играет роль обобщенной силы, а энтропия — обобщённой (тепловой) координаты.

Из (2.11) следует, что если система в обратимом изотермическом процессе переходит из состояния 1 в состояние 2, то приращение энтропии системы будет равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q_{\text{обр.}} / T, \quad (\text{равенство Клаузиуса}) \quad (2.13)$$

Выражение  $dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T$  — это дифференциальная форма, а уравнение (2.13) — интегральная форма записи второго закона термодинамики для обратимых процессов: интеграл по любому обратимому пути, соединяющему начальное и конечное состояния, имеет одинаковую величину, равную изменению энтропии системы.

Как было показано в главе 1, обратимые процессы протекают последовательно через ряд состояний, бесконечно близких к равновесным (квазиравновесные состояния). Самопроизвольное же течение процесса всегда связано с его необратимостью.

Для более полного понимания значения энтропии важно рассмотреть ее изменение в необратимых процессах. Необратимые процессы характеризуются меньшей величиной работы, которая может быть произведена по сравнению с обратимым процессом при одном и том же изменении внутренней энергии (1.29).

Приведем сравнение обратимого и необратимого процессов при одинаковом для них начальном и одинаковом конечном состояниях. Так как внутренняя энергия и энтропия являются однозначными функциями состояния и не зависят от пути перехода, то для обоих процессов их изменения будут одинаковы:

$$\Delta U_{\text{обр.}} = \Delta U_{\text{необр.}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}}$$

Запишем выражение первого закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов:

$$\Delta U = Q_{\text{обр.}} - A_{\text{обр.}} \quad \text{и} \quad \Delta U = Q_{\text{необр.}} - A_{\text{необр.}} \quad (2.14)$$

Для необратимого процесса в силу того, что  $A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}}$  при одинаковом  $\Delta U$ :

$$Q_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}} \quad (2.15)$$

---

\* В пределе, например, при необратимом адиабатическом расширении газа в пустоту, теплота необратимого процесса равна нулю.

Поскольку

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q_{\text{обр.}} / T, \quad (2.16)$$

то

$$\Delta S > \int_1^2 \delta Q_{\text{необр.}} / T \quad (\text{неравенство Клаузиуса}). \quad (2.17)$$

Таким образом, если переход из состояния 1 в состояние 2 может быть проведен как обратимо, так и необратимо, то можно написать:

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{обр.}} = Q_{\text{обр.}} / T = \Delta S_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}} / T, \quad (2.18)$$

т. е. изменение энтропии одинаково, независимо от того проводится процесс обратимо или необратимо, так как энтропия является функцией состояния. Неравенство здесь появляется потому, что в необратимом процессе количество теплоты поглощенной системой, меньше.

В общем виде для обратимого и необратимого процессов:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \delta Q / T, \quad (2.19)$$

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

Чтобы избежать неправильного понимания выражений (2.13) и (2.17), следует указать, что  $T$  представляет собой температуру источника, передающего количество теплоты  $\delta Q$  закрытой системе, причем эта температура не обязательно равна температуре системы или части системы, которая получает теплоту  $\delta Q$ . Действительно, если процесс необратимый (соотношение 2.17), то  $T_{\text{источника}} > T_{\text{системы}}$ , когда  $\delta Q$  положительно, потому что теплота не может самопроизвольно переходить от холодного к более горячему телу. Если же  $\delta Q$  отрицательно, то  $T_{\text{системы}} > T_{\text{источника}}$ . Когда, однако, процесс обратимый (уравнение (2.13)), то всегда должно быть  $T_{\text{источника}} = T_{\text{системы}}$ , потому что передача тепла между двумя телами с различными температурами является необратимым процессом. Поэтому в (2.13) можно считать  $T$  температурой источника или температурой системы, которая получает теплоту  $\delta Q$ .

Для бесконечного малого изменения состояния закрытой термодинамической системы:

$$dS \geq \delta Q / T. \quad (2.20)$$

Для изолированной системы, где  $\delta Q = 0$ , соотношение (2.20) запишется в виде:

$$dS \geq 0. \quad (2.21)$$

Уравнение (2.21) является математическим выражением второго закона термодинамики для изолированных систем. В изолированных системах, где исключены внешние воздействия, протекают только самопроизвольные необратимые процессы. Действительно, из уравнения (2.21) следует, что процессы, происходящие в изолированной системе, должны быть самопроизвольными. Приведенное неравенство  $dS > 0$  показывает, что эти самопроизвольные процессы должны приводить к увеличению энтропии изолированной системы. Равенство применимо только тогда, когда изолированная система находится в состоянии равновесия.

Возрастание энтропии в изолированной термодинамической системе происходит до тех пор, пока система не придет в равновесное состояние: при этом энтропия достигнет максимальной величины. Состояние с максимальной энтропией — это состояние, наиболее устойчивое для изолированной системы. Энтропия, таким образом, является критерием направления термодинамических процессов, протекающих в изолированной системе, а её приращение — мерой необратимости этих процессов.

Второй закон термодинамики гласит: «Энтропия изолированной системы сохраняет свое значение, когда система находится в состоянии равновесия ( $dS = 0$ ), а при осуществлении самопроизвольных необратимых процессов только возрастает и никогда не убывает ( $dS > 0$ )».

Для некоторых самопроизвольных процессов легко показать, что в изолированных системах течение их сопровождается возрастанием энтропии системы.

Покажем, например, что переход теплоты от горячего тела к холодному сопровождается возрастанием энтропии.

Рассмотрим изолированную систему из двух твердых тел А и В, обладающих одинаковой теплоемкостью, но различной температурой ( $T_A$  и  $T_B$ ); допустим, что  $T_A = 400$  К, а  $T_B = 200$  К. Приведем эти тела в соприкосновение между собой, и через некоторое время окажется, что оба тела имеют одинаковую температуру. Поскольку теплоемкости их равны, конечная температура определяется средним арифметическим начальных температур, т. е. составляет 300 К; ввиду малости изменений объема твердых тел при изменении температуры можно считать, что процесс теплообмена происходит при постоянном объеме. Расчет изменений энтропии проводится по уравнению  $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$  (вывод этого уравнения рассмотрен ниже).

Для тела А изменение энтропии равно:

$$\Delta S_A = C_V \ln(300/400).$$

Для тела В изменение энтропии равно:

$$\Delta S_B = C_V \ln(300/200).$$

Поскольку энтропия — величина экстенсивная, она зависит от количества вещества в системе, т. е. обладает свойством аддитивности: энтропия

системы определяется как сумма энтропий отдельных её частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии её частей. Таким образом,

$$\Delta S_{\text{системы}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V \ln(3/4) + C_V \ln(3/2) = C_V \ln(9/8).$$

Поскольку  $9/8$  больше единицы, а  $C_V$  — положительная величина, полная энтропия системы возросла в результате выравнивания температур. Такого рода тепловое взаимодействие между двумя объектами, находящимися при различных температурах, всегда приводит к возрастанию энтропии системы как целого.

В изолированных системах любые самопроизвольные процессы (выравнивание разностей температуры, давления или концентрации) всегда приводят к возрастанию энтропии системы. Никогда не наблюдалось, чтобы в изолированных системах эти процессы приводили к обратному результату или шли в обратном направлении.

Формулируя второй закон термодинамики как закон возрастания энтропии, важно помнить, что в этом виде он применим только к адиабатически замкнутым (изолированным) системам. В неизолированных системах энтропия может и уменьшаться (например, в результате теплообмена с окружающей средой). Но в этом случае в окружающих телах всегда будут происходить такие изменения, что суммарная энтропия системы и окружающих тел будет возрастать.

Таким образом, вводя новую функцию состояния системы — энтропию, мы расширяем границы термодинамики. Термодинамика управляет не только количеством работы и теплоты, сопровождающим изменение состояния системы (первый закон термодинамики), но и указывает на направление самопроизвольного изменения: в изолированной системе самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии (второй закон термодинамики).

Необходимо еще раз подчеркнуть, что этот важный вывод относится только к изолированным системам, для которых  $U$  и  $V$  постоянны.

Для других же условий существования систем направление течения самопроизвольных процессов и предел их протекания (состояние равновесия) определяются изменением не энтропии, а других термодинамических функций — термодинамических потенциалов.

## 2.4 ЭНТРОПИЯ КАК МЕРА БЕСПОРЯДКА

Энтропию можно представить также как нечто, имеющее отношение к «порядку» и «беспорядку». В определенном смысле это может быть оправдано, так как интуитивно мы представляем себе «порядок» как нечто характерное для набора материальных тел, методично расположенных по какой-либо логической системе. А там, где никакой логической системы



не существует, скопление тел будет в «беспорядке». Иными словами, мы думаем об «упорядоченных» системах как о системах, имеющих очень малую возможность конфигурирования, а о «беспорядочных» системах — как об имеющих очень много возможных состояний. Собственно, это просто переформулированное определение энтропии как числа микросостояний на данное макросостояние.

В рассмотренном примере (см. рис. 2.1) начальное состояние газовой системы характеризовалось некоторым порядком: молекулы одного вида были сконцентрированы в одном объеме, второго вида — в другом. После удаления перегородки этот порядок нарушился, совершился переход системы от порядка к беспорядку, от менее вероятного состояния к более вероятному или от состояния с меньшей энтропией к состоянию с большей энтропией. Отсюда следует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы, а самопроизвольно идущие при определенных условиях процессы, связанные с уменьшением порядка в распределении частиц, характеризуются увеличением энтропии. К таким процессам относятся, например, плавление кристаллов, испарение жидкостей, расширение газов, смешение и растворение, химические реакции разложения. В обратных им процессах — кристаллизации, конденсации паров, сжатии газов, химических реакциях синтеза, где порядок расположения элементов системы возрастает, происходит уменьшение энтропии.

Можно также считать все, что находится в «порядке», расположенным так, что существует способ отличить одну часть системы от другой. Чем менее отчетливы эти отличия, тем меньше степень «порядка» и тем больше степень «беспорядка». Например, некоторый резервуар горячего газа соединен с некоторым резервуаром холодного газа. Так как средняя кинетическая энергия молекул горячего газа выше, чем молекул холодного, то в типичном случае «горячие» молекулы будут двигаться быстрее, чем «холодные». Если бы мы видели молекулы этих газов, то могли бы отличить молекулы горячего газа от молекул холодного. Но и не видя молекул это можно сделать, наблюдая за ртутным столбиком термометра.

Так как теплота самопроизвольно переходит от горячего газа к холодному, разница в средней кинетической энергии молекул, а тем самым и в температуре уменьшается, и различие между двумя газами становится все менее четким. Наконец, когда температуры обоих газов уравниваются, отличить их друг от друга станет невозможным. Другими словами, когда теплота переходит в направлении, предписанном вторым законом термодинамики, беспорядок возрастает.

Таким образом, все самопроизвольные процессы влекут за собой увеличение беспорядка и повышение энтропии.

В заключении этого раздела следует отметить, что для восприятия понятия энтропии не имеет особого значения, представляем ли мы себе воз-

растание энтропии как возрастание термодинамической вероятности или возрастание беспорядка. Важно то, что по мере возрастания энтропии изолированной системы ее способность к изменениям уменьшается. Когда энтропия системы достигает своего максимального значения, совместимого с ее полной энергией, система находится в состоянии термодинамического равновесия. Никакие дальнейшие самопроизвольные изменения в такой системе невозможны.

## 2.5 РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

Этот раздел посвящен вычислениям изменений энтропии в различных обратимых процессах. В основе этих вычислений лежит соотношение ( $dS = \delta Q/T$ ), которое для конечного превращения от состояния I до состояния II следует проинтегрировать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q_{\text{обр.}} / T,$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — энтропии соответственно начального и конечного состояний.

Перейдем к рассмотрению некоторых изотермических ( $T = \text{const}$ ) процессов. При постоянной температуре протекают различные процессы так называемых фазовых превращений первого рода, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла. Это плавление, кипение, сублимация и т. д. Обратимое проведение таких процессов требует также и сохранения постоянного давления. При плавлении твердого вещества, при испарении жидкости и при возгонке неупорядоченность в системе увеличивается и, следовательно, возрастает энтропия. Противоположные процессы (кристаллизация, конденсация) сопровождаются уменьшением энтропии.

Как же рассчитать изменение энтропии при фазовых переходах? Любой фазовый переход связан с определенным тепловым эффектом  $Q$  (теплота плавления, теплота испарения и т. д.), который назовем теплотой фазового перехода. Фазовые переходы протекают при постоянной температуре (температура плавления, температура испарения и т. д.), т. е. являются изотермическими.

**Изменение энтропии в процессе обратимого превращения 1 моль льда в воду при температуре плавления.**

Дифференциальное изменение энтропии  $dS$  при малых величинах теплового взаимодействия  $\delta Q$  составляет  $\delta Q/T$ :

$$dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T.$$

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ , поэтому изменение энтропии вещества при фазовом переходе ( $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ ) равно:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T = 1/T \int_1^2 \delta Q_{\text{ф.п.}} = 1/T \int_1^2 d(\Delta H) = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T_{\text{ф.п.}}, \quad (2.22)$$

где  $T_{\text{ф.п.}}$  — температура фазового перехода.

**Пример 1.** Рассчитать изменение энтропии, соответствующее плавлению 1 моль (18 г) льда, считая, что изменением теплоемкости можно пренебречь. Табличное значение  $\Delta H$  плавления льда = 5997 Дж/моль (молярная энтальпия плавления льда).

*Решение.*

$$S_{(\text{ж})} - S_{(\text{т})} = \Delta S_{\text{пл.}} = \int dS = \int \delta Q/T = 1/T \int \delta Q = n \cdot Q_{\text{пл.}}/T = n \cdot \Delta H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}} = \\ = 1 \cdot 5997/273 = 21,97 \text{ Дж/К.}$$

Как и ранее, интеграл дифференциала энтропии  $\int dS$  обозначает просто суммирование (интегрирование) бесконечно малых величин  $dS$ , а  $\int \delta Q/T$  — интегрирование (или суммирование) всех величин  $\delta Q/T$ , соответствующих каждому малому количеству теплоты  $\delta Q$ . Интегрирование в этом случае выполняется особенно просто потому, что температура  $T$  не меняется в ходе процесса плавления. Поэтому множитель  $1/T$  можно вынести из-под знака интеграла, так что он становится просто множителем при  $\int \delta Q$ ; последнее выражение представляет собой фактически энтальпию фазового перехода (плавление) льда.

Таким образом, энтропия 1 моль жидкой воды при 273 К на 21,97 Дж/К превышает энтропию 1 моль льда при той же температуре. Наоборот, если у жидкой воды при температуре 273 К отобрать достаточно теплоты, чтобы образовался 1 моль льда при 273 К энтропия системы понизится на 21,97 Дж/К.

*Ответ:*  $\Delta S = 21,97 \text{ Дж/К.}$

**Изменение энтропии в процессе обратимого превращения 1 моль воды в пар при температуре кипения.**

Кипение — это переход жидкой воды в пар при давлении 1 атм. Температура, при которой вода кипит при нормальных условиях, равна 100 °С (373 К). Температура в процессе кипения воды не меняется.  $\Delta H_{\text{исп.}} = 40574 \text{ Дж}$  (молярная энтальпия испарения воды).

**Пример 2.** Рассчитать изменение энтропии, соответствующее испарению 1 моль воды при нормальных условиях.

*Решение.*

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 40574 \text{ Дж (молярная энтальпия испарения воды).}$$

$$S_{(\text{п})} - S_{(\text{ж})} = \Delta S_{\text{исп.}} = \int dS = \int \delta Q/T = 1/T \int \delta Q = Q_{\text{исп.}}/T = \Delta H_{\text{исп.}}/T_{\text{исп.}} = \\ = 40574/373 = 108,8 \text{ Дж/К.}$$

*Ответ:*  $\Delta S_{\text{исп.}} = 108,8 \text{ Дж/К.}$

Заметим, что  $\Delta S_{\text{исп.}}$  почти в 5 раз больше  $\Delta S_{\text{пл.}}$  (21,97 Дж/К).

Приведенные расчеты показывают, что энтропия воды зависит от ее агрегатного состояния:

$$S_{(г)} > S_{(ж)} > S_{(тв)}.$$

Кроме того, следует понимать, что поскольку при фазовых переходах — плавлении, испарении, возгонке — теплота поглощается, т. е.  $\Delta H > 0$ , то все они связаны с увеличением энтропии.

### **Обратимое изотермическое расширение или сжатие идеального газа.**

Рассмотрим процесс обратимого изотермического расширения 1 моль идеального газа. В соответствии с первым законом термодинамики:

$$\delta Q_{\text{обр.}} = dU + pdV,$$

где  $Q_{\text{обр.}}$  — теплота изотермического обратимого расширения 1 моль идеального газа.

Напомним, что  $dU = C_V dT$ , тогда

$$\delta Q_{\text{обр.}} = C_V dT + pdV. \quad (2.23)$$

Поскольку  $dT = 0$ , то при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не меняется ( $dU = 0$ ) и, в соответствии с первым законом термодинамики,  $\delta Q_{\text{обр.}} = pdV$ , поскольку  $pV = RT$ , то  $p = RT/V$ .

$$\delta Q_{\text{обр.}} = RT \cdot dV/V. \quad (2.24)$$

Проинтегрируем это выражение:

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} RT \cdot dV/V = RT \int_1^2 dV/V = RT \ln(V_2/V_1) *. \quad (2.25)$$

Поскольку температура остается постоянной и с учетом того, что  $pV = \text{const}$ , т. е.  $V_2/V_1 = p_1/p_2$ , выражение для изменения энтропии имеет вид:

$$Q/T = S_2 - S_1 = \Delta S = R \cdot \ln(V_2/V_1) = R \cdot \ln(p_1/p_2), \quad (2.26)$$

для  $n$  моль газа

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = nR \cdot \ln(p_1/p_2). \quad (2.27)$$

Так как  $V_2 > V_1$ , отношение  $V_2$  к  $V_1$  всегда больше единицы, и поэтому изменение энтропии положительно. Иными словами, увеличение объёма, то есть, расширение при постоянной температуре сопровождается ростом энтропии.

---

\* Сравнение уравнений (1.23) и (2.25) свидетельствует, что при изотермическом расширении идеального газа количество теплоты, поглощенное системой, равно работе системы:  $Q = RT \ln(V_2/V_1) = A$ .

Таково изменение энтропии газа. Найдем теперь изменение энтропии окружающей среды ( $\Delta S_{\text{ex}}$ ). Очевидно, что:

$$\Delta S_{\text{ex}} = -\frac{1}{T} \int dQ = -\Delta S, \quad (2.28)$$

Таким образом, оно в точности равно изменению энтропии газа, взятому с обратным знаком. Мы имеем в этом процессе для всего пути

$$\Delta S_{\text{полн}} = 0. \quad (2.29)$$

Положительное и отрицательное изменения энтропии газа и окружающей среды компенсируют друг друга. Условие (2.29) представляет собой точное выражение условия обратимости процесса. Говоря об обратимом процессе, следует понимать, что изменение энтропии в системе в любой момент в точности компенсируется противоположным по знаку изменением энтропии окружающих систему тел. При протекании адиабатически обратимых процессов в изолированных системах не только  $dS_{\text{полн}} = 0$ , но и  $dS_{\text{вн}} = 0$ .

**Пример 3.** Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если  $n$  молей идеального газа расширяются изотермически от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ : а) обратимо; б) против внешнего давления  $p$ .

*Решение.* а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_{\text{газ}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр.}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S_{\text{газ}} = -nR \ln(V_2/V_1).$$

б) Энтропия — функция состояния, поэтому изменение энтропии закрытой системы не зависит от того, как совершался процесс — обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело — энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр.}} = \frac{Q_{\text{окр.}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что  $\Delta U = 0$  (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления равна:  $A = p(V_2 - V_1)$ , а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

**Пример 4.** Вернемся к примеру 1 из главы 1 (0,85 моля идеального одноатомного газа, первоначально находившегося под давлением 15 атм при 300 К, расширяется изотермически, пока давление не станет равным 1 атм) и рассчитаем для каждого случая изменение энтропии.

*Решение.*

а)  $\Delta S_{\text{обр.}} = nR \ln(V_2/V_1) = (0,85 \text{ моль})[8,314 \text{ Дж(К·моль)}] \ln(15/1) = 19,16 \text{ Дж/К}$  или, пользуясь результатами калориметрических измерений,  $\Delta S_{\text{обр.}} = Q_{\text{обр.}}/T = 5749,6 \text{ Дж}/300 \text{ К} = 19,16 \text{ Дж/К}$ .

б) Так как энтропия является функцией состояния закрытой системы, то  $\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = 19,16 \text{ Дж/К}$ .

*Ответ:*  $\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = 19,16 \text{ Дж/К}$ .

**Смешение различных идеальных газов, не взаимодействующих химически, при постоянных температуре и давлении (изобарно-изотермический процесс).**

Если  $n_1$  молей одного газа, занимающего объем  $V_1$ , смешиваются с  $n_2$  молями другого газа, занимающего объем  $V_2$ , то общий объем смеси будет равен  $V_1 + V_2$ , причем газы расширяются независимо друг от друга. Поскольку энтропия — функция экстенсивная, общее изменение энтропии будет равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \quad (2.30)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Из соотношения  $pV = nRT$  видно, что

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = X_1, \quad \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = X_2,$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — мольные доли газов в полученной газовой смеси.

Таким образом,

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = -n_1 R \ln X_1 - n_2 R \ln X_2 = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2). \quad (2.31)$$

Если в системе более двух компонентов:

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = -R \sum n_i \ln X_i, \quad (2.32)$$

Поскольку  $X_i < 1$ , то  $\ln X_i < 0$  и  $\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$ , т. е. при изобарно-изотермическом смешении различных (!) газов энтропия системы увеличивается

(поскольку увеличивается объем, доступный для движения молекул — от  $V_i$  для молекул сорта « $i$ » до суммарного объема системы  $V$ ).

**Пример 5.** Рассчитайте энтропию смешения 1,5 молей аргона при 1 атм с 2,6 молями азота при 1 атм и постоянной температуре.

*Решение.* Газы будем считать идеальными. Мольные доли аргона и азота равны:

$$X(\text{Ar}) = 1,5/(1,5 + 2,6) = 0,366, \quad X(\text{N}_2) = 2,6/1,5 + 2,6 = 0,634.$$

По уравнению (2.17)

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = -[8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})](1,5 \text{ моль}) \ln 0,366 - \\ - [8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})](2,6 \text{ моль}) \ln 0,634 = 22,4 \text{ Дж}/\text{К}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta S_{\text{смеш.}} = 22,4 \text{ Дж}/\text{К}.$$

### Нагревание или охлаждение вещества при постоянном объеме.

До сих пор вычисления изменения энтропии проводились для тепловых взаимодействий при постоянной температуре. Рассмотрим теперь более обычный и несколько более сложный случай, когда обратимое нагревание или охлаждение приводит к изменению температуры.

а) Нагревание (охлаждение) при постоянном объеме.

Поскольку нагревание (охлаждение) вещества — это не изотермический процесс, чтобы получить соответствующее математическое выражение для расчёта изменения энтропии, мы должны рассматривать этот процесс как ряд мгновенных состояний равновесия и проинтегрировать (суммировать) все величины  $\delta Q_{\text{обр.}}/T$ . Для того чтобы провести интегрирование, необходимо найти способ выражения  $Q$  через  $T$ . Если в каком-либо процессе вещество нагревается (охлаждается) в каком-то температурном интервале, то количество теплоты, необходимое для изменения температуры, равно теплоемкости системы, умноженной на изменение температуры.

Если нагревание вещества происходит при постоянном объеме, то, согласно (1.35), количество теплоты, требуемое для нагревания вещества на  $dT$ , представится так:

$$\delta Q_{\text{обр.}} = nC_V dT. \quad (2.33)$$

где  $n$  — число молей вещества.

Тогда

$$dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T = nC_V dT/T. \quad (2.34)$$

Интегрируя это выражение по конечному интервалу температур, получаем:

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T; \quad \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T. \quad (2.35)$$

Если  $C_V = const$  в интервале от  $T_1$  до  $T_2$ , то получаем для одного моля вещества:

$$\Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT/T = C_V \ln(T_2/T_1);$$

для  $n$  моль вещества:

$$\Delta S = nC_V \ln(T_2/T_1). \quad (2.36)$$

Исходя из формулы (2.36), можно прийти к выводу, что при нагревании вещества его энтропия всегда увеличивается.

Таким образом, для расчета изменения энтропии необходимо знать температуру системы только в начале и в конце процесса нагревания (охлаждения).

Если нагревание тела осуществляется в обратимом процессе, то изменение энтропии окружающих тел на каждом этапе процесса будет противоположно по знаку изменению энтропии тела и суммарное изменение энтропии будет равно нулю.

На практике нагревание какого-нибудь тела осуществляется в необратимом процессе. Тогда системе будет передано количество тепла

$$Q = \int_1^2 C_V dT = C_V (T_2 - T_1), \quad (2.37)$$

если теплоемкость  $C_V$  считать постоянной.

Это приведет к такому же изменению энтропии в системе, как и прежде (см. 2.25), поскольку конечное состояние такое же. Уменьшение же энтропии окружающих тел на этот раз будет иметь другую величину:

$$\Delta S_{\text{внеш}} = -Q/T_2, \quad (2.38)$$

а суммарное изменение энтропии будет равно

$$\Delta S_{\text{полн.}} = C_V \left( \ln \frac{T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_2} \right), \quad (2.39)$$

Выражение в скобках всегда положительно, и мы снова видим, что при необратимом процессе энтропия возрастает.

### **Нагревание (охлаждение) при постоянном давлении.**

В более обычном и практически значительно легче осуществляемом случае нагревания (охлаждения) при постоянном давлении имеем  $\delta Q_{\text{обр.}} = C_p dT$ .

Повторяя все приведенные выше рассуждения, получаем для 1 моль вещества:

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1), \text{ для } n \text{ моль вещества: } \Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1). \quad (2.40)$$



**Пример 6.** Рассчитать изменение энтропии при нагревании 1 моль воды от температуры замерзания (273 К) до температуры кипения (373 К).  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,3$  Дж/(моль) К.

$$S_{373} - S_{273} = \Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1) = 1 \cdot 75,3 \cdot \ln(373/273) = 23,5 \text{ Дж/К.}$$

Ответ:  $\Delta S = 23,5$  Дж/К.

Из уравнений (2.36, 2.40) следует, что с ростом температуры энтропия вещества увеличивается, а с уменьшением температуры — уменьшается.

Для точных расчетов  $\Delta S$  необходимо пользоваться зависимостями теплоемкости от температуры.

Поскольку изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропий в отдельных стадиях процесса, то результирующее изменение энтропии при превращении 1 моль льда в пар будет равно:

1. Фазовый переход лёд – вода ( $p = 1$  атм,  $T = 273$  К),  $\Delta S = 22,0$  Дж/К.
  2. Нагревание воды ( $p = 1$  атм,  $T$  от 273 К до 373 К),  $\Delta S = 23,5$  Дж/К.
  3. Фазовый переход вода – пар ( $p = 1$  атм,  $T = 373$  К),  $\Delta S = 108,8$  Дж/К.
- $\Delta S$  (лёд – пар) =  $22,0 + 23,5 + 108,8 = 154,3$  Дж/К.

Ответ:  $\Delta S = 154,3$  Дж/К.

**Пример 7.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_p(S_{\text{ТВ}}) = 23,64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$C_p(S_{\text{Ж}}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Температура плавления моноклинной серы равна 119 °С, удельная теплота плавления равна 45,2 Дж/г.

*Решение.* Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих:

- 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С;
- 2) плавление;
- 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = \int_1^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p(\text{ТВ})}}{T} dT = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_2 = \Delta H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}} = \frac{0,7 \cdot 45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_2} \frac{C_{p(\text{ЖВ})}}{T} dT = 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (473 - 392) + 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4,76 \text{ Дж/К}$$

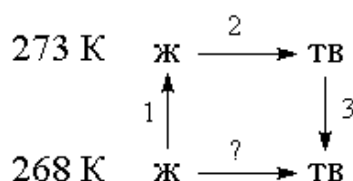
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж/К.}$$

Ответ. 11,88 Дж/К.

**Пример 8.** Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Теплота плавления льда при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж/моль·К соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный.

*Решение.* Необратимый процесс замерзания воды при температуре  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  до температуры замерзания ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- 2) замерзание воды при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 3) охлаждение льда от  $0$  до  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ :



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (2.40):

$$\Delta S_1 = \int_1^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{P(\text{ТВ.})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам.}}}^{T_1} \frac{C_{P(\text{ТВ.})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34,7 \cdot \ln \frac{268}{273} = -35,6 \text{ Дж/К}$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (2.22). Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \Delta H_{\text{зам.}}/T_{\text{зам.}} = - \frac{(1000/18) \cdot 6008}{273} = -1223 \text{ Дж/К}$$

Так как энтропия — функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 77,3 + (-35,6) + (-1223) = -1181,3 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем 1181,3 Дж/К, поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

*Ответ:*  $-1181,3 \text{ Дж/К.}$

## 2.6 ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

По всем формулам, выведенным в предыдущем разделе, можно как будто определить лишь изменение энтропии, но не ее абсолютное значение. В этом смысле энтропия, видимо, не отличается от других термодинамических функций — внутренней энергии и энтальпии. Однако это не так, и причиной тому являются особые качества энтропии, связывающие её с беспорядочностью молекулярного состояния системы.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается постулатом Планка (третьим законом термодинамики): «При абсолютном нуле ( $T = 0$  К) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю».

Третий закон термодинамики находится в согласии с формулой Больцмана ( $S = k \cdot \ln W$ ), так как для идеального кристалла при абсолютном нуле  $W = 1$ , следовательно,  $S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0$ ;  $S = 0$ .

Иными словами, при  $T = 0$  К в идеальном кристалле чистого вещества данное макросостояние может быть осуществлено только одним единственным способом (микросостоянием), когда каждый атом или молекула, или ион занимают свой узел кристаллической решетки (при абсолютном нуле движение частиц в узлах кристаллической решетки отсутствует). При этом беспорядок можно создать различными способами, а самое упорядоченное состояние — одним единственным способом. С ростом температуры беспорядок возрастает, а энтропия увеличивается. При  $T = 0$  К  $S = 0$ , т. е. при 0 К мы имеем абсолютную точку отсчета энтропии, равную нулю, поэтому говорят об абсолютной энтропии.

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо экспериментально определить зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Методы таких измерений основаны на применении калориметров. В калориметр вводится точно измеряемое весьма малое количество тепла путем пропускания электрического тока. При помощи чувствительного термометра измеряется соответствующее повышение температуры. Теплоемкость измеряется до температур, близких к абсолютному нулю (10–15 К). Теплоемкость при более низких температурах вычисляется по уравнению Дебая (см. ниже).

Рассчитаем изменение энтропии некоторого кристаллического вещества при нагревании от абсолютного нуля до температуры  $T$  при постоянном давлении.

Из первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов при  $p = const$  имеем:

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_p dT, \\ dS &= \delta Q_p / T,\end{aligned}$$

где  $C_p$  — теплоемкость кристаллического вещества при постоянном давлении при температуре  $T$ ,  $dT$  — величина изменения температуры,  $\delta Q$  — количество поглощенной теплоты.

Отсюда:

$$dS = C_p \cdot dT/T \quad (2.41)$$

или

$$dS_0 = C_p^0 \cdot dT/T \quad (\text{при } p = 1 \text{ атм}) \quad (2.42)$$

Проинтегрируем это выражение от  $T = 0$  до  $T$ :

$$\int_{S_0^0}^{S_T^0} dS^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT; \quad S_T^0 - S_0^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT, \quad (2.43)$$

но для чистого идеального твердого тела  $S_0^0 = 0$  (согласно постулату Планка). Тогда получаем:  $S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT$  — эта формула справедлива, если в интервале температур от 0 до  $T$  вещество не претерпевает никаких фазовых превращений.

Чтобы получить значение стандартной абсолютной энтропии вещества при температуре  $T$  ( $p = 1$  атм), надо измерить теплоемкость вещества ( $C_p^0/T$ ) для каждой температуры, а затем найти соответствующий определенный интеграл  $\int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT$  (можно графическими или аналитическими методами).

Таким образом, уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии кристаллического вещества  $S_{\text{кр.}}^0$ . При температуре  $T$  имеет вид:

$$S_{\text{кр.}}^0 = \int_0^T \frac{C_{p(\text{кр})}}{T} dT = \int_0^T C_{p(\text{кр})} \cdot d \ln T, \quad (2.44)$$

здесь  $C_{p(\text{кр})}$  — мольная теплоемкость кристаллического вещества в интервале температур от 0 до  $T$ .

Если в твердом состоянии на пути от абсолютного нуля до температуры  $T$  вещество существует в более чем одной аллотропной модификации, необходимо добавить соответствующие дополнительные слагаемые в правую часть уравнения: для каждого структурного перехода.

Если выбрать в качестве  $T$  температуру 298 К, то получим значение стандартной абсолютной энтропии вещества:

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{C_p^0}{T} dT, \quad (2.45)$$

Эта характеристика принадлежит к числу фундаментальных констант вещества и приведена в термодинамических справочниках ( $S_{298}^0$  измеряется обычно в Дж/моль·К).

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии жидкого вещества  $S_{\text{ж}}^0$  при температуре  $T$  имеет вид:

$$S_{\text{ж}}^0 = \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p(\text{кр})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^0}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^T \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT, \quad (2.46)$$

где  $T_{\text{пл.}}$  — температура плавления вещества;  $\Delta H_{\text{пл.}}$  — мольная теплота плавления вещества;  $C_{p(\text{ж})}$  — мольная теплоемкость жидкого вещества по интервалу температур от  $T_{\text{пл.}}$  до  $T$ .

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии газообразного вещества  $S_{\text{г}}^0$  при температуре  $T$  имеет вид:

$$S_{\text{г}}^0 = \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p(\text{кр.})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^0}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип.}}^0}{T_{\text{кип.}}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^T \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT, \quad (2.47)$$

здесь  $T_{\text{кип.}}$  — температура кипения вещества;  $H_{\text{кип.}}$  — мольная теплота кипения вещества;  $C_{p(\text{г})}$  — мольная теплоемкость газообразного вещества по интервалу температур от  $T_{\text{кип.}}$  до  $T$ .

Интегрирование уравнения (2.47) обычно проводится графическим методом путём построения кривой в координатах  $C_p - \ln T$

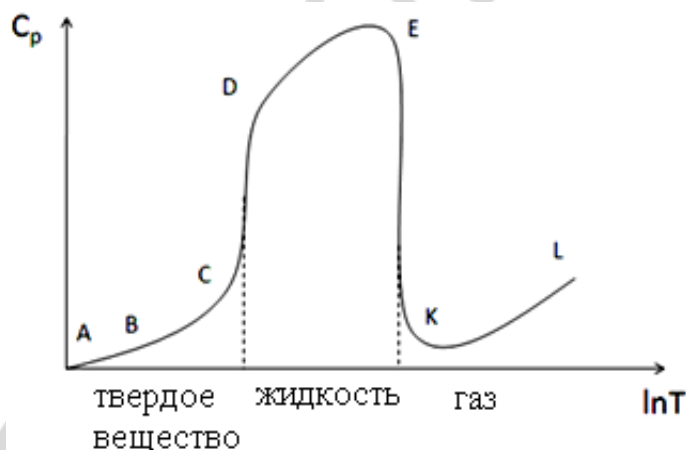


Рис. 2.2. Кривая зависимости теплоемкости от температуры

Отрезок ВС представляет экспериментальные величины теплоемкости вещества в твердом состоянии. Точка В соответствует наиболее низкой температуре, при которой для данного вещества возможны надёжные измерения теплоемкостей (10–15 К). Для большинства твердых тел при более низких температурах (отрезок АВ) теплоемкость пропорциональна температуре в третьей степени (уравнение Дебая):

$$C_p = aT^3, \quad (2.48)$$

где  $a$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы рассматриваемого вещества.

В этом случае теплоемкость  $C_p$  измеряется до некоторой низкой температуры, а затем строится кривая вида  $aT^3$ , на которую укладывается это значение  $C_p$ . Из кривой определяется величина  $a$ , причем предполагается, что выражение  $C_p = aT^3$  применимо до абсолютного нуля. Затем энтропия определяется графически или аналитически, подставляя (2.48) в (2.47):

$$S = \int_0^T (C_p / T) dT = 1/3 aT^3, \quad (2.49)$$

Интересно отметить, что при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, вещества не находятся в состоянии кристалла. При такой температуре вещество переходит в особое состояние (конденсат Бозе–Эйнштейна), в котором все частицы имеют наименьшее возможное квантовое состояние (одинаковое для всех частиц). Представления Бозе и Эйнштейна о состоянии вещества при нуле по Кельвину, получившие впоследствии экспериментальное подтверждение, противоречат представлениям Планка. Однако, они не противоречат третьему закону термодинамики. Собственно, ноль энтропии и должен соответствовать ситуации, в которой даже набор квантовых чисел становится идентичным для всех частиц.

Площадь, ограниченная кривой ABC, осью  $\ln T$  и ординатой, соответствующей температуре плавления, дает величину энтропии твердого тела при этой температуре.

Точка C соответствует температуре плавления твердого тела, при которой происходит резкое увеличение теплоемкости. Отрезок DE представляет теплоемкость жидкости. При плавлении происходит поглощение тепла, приводящее к увеличению энтропии на величину

$$\Delta S = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}.$$

Точка E соответствует температуре кипения жидкости при атмосферном давлении. Площадь, ограниченная кривой DE и ординатами температур плавления и кипения, даёт увеличение энтропии при нагревании жидкости между этими температурами.

При температуре кипения происходит резкое уменьшение теплоемкости до величины, соответствующей теплоемкости газа (точка K). При испарении энтропия возрастает на величину

$$\Delta S = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{исп}}.$$

**Пример 9.** Рассчитать абсолютную энтропию 1 моль газообразного азота при 77,32 К,  $p = 1$  атм.

От 0 до 10 К значение энтропии, полученное по уравнению Дебая, составляет 1,916 Дж/К.

От 10 до 35,61 К для твердого азота графическое интегрирование даёт 25,246 Дж/К.

При температуре 35,61 К твердый азот претерпевает полиморфное превращение

$$\Delta H = 228,907 \text{ Дж},$$

и

$$\Delta S = 228,907/35,61 = 6,43 \text{ Дж/К}.$$

Дальнейшее увеличение энтропии газа определяется величиной площади, лежащей под кривой KL.

От 35,61 К до температуры плавления 63,14 К (из графического интегрирования)  $\Delta S = 23,384 \text{ Дж/К}$ .

Молярная теплота плавления азота составляет 720,903 Дж, откуда  $\Delta S = 720,903/63,14 = 11,418 \text{ Дж/К}$ .

От температуры плавления до температуры кипения (77,32 К) графическое интегрирование даёт 11,414 Дж/К.

Молярная теплота испарения жидкого азота равна 5576,854 Дж, откуда  $\Delta S = 5576,854/77,32 = 72,127 \text{ Дж/К}$ .

Суммирование всех приведенных выше величин даёт энтропию одного моля газообразного азота при 77,32 К и давлении, равном 1 атм,  $S^0_{77,32} = 151,933 \text{ Дж/К}$ .

*Ответ:*  $S^0_{77,32} = 151,933 \text{ Дж/К}$ .

## 2.7 РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Изменение энтропии в химической реакции  $\Delta S_{\text{х.р.}}$  можно рассчитать, зная энтропии всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum \nu_j S_j - \sum \nu_i S_i$$

здесь  $\nu$  — стехиометрические коэффициенты реакции. Индексы  $j$  и  $i$  относятся, соответственно, к продуктам и исходным веществам.

Следовательно, в стандартных условиях изменение энтропии рассчитывается следующим образом:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum \nu_j S^0_j - \sum \nu_i S^0_i, \quad (2.50)$$

Изменение энтропии в химической реакции при температуре, отличной от стандартной,  $(\Delta S_{\text{х.р.}})_T$  рассчитывается как

$$(\Delta S_{\text{х.р.}})_T = \Delta S^0_{\text{х.р.}} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (2.51)$$

где  $\Delta C_p$  — изменение изобарной теплоемкости в химической реакции,  $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$  — стандартное изменение энтропии при температуре 298 К.

При  $\Delta C_p = const$  эту величину можно вынести за знак интеграла. Проинтегрировав это выражение, получаем

$$(\Delta S_{\text{х.р.}}^0)_T = \Delta S_{\text{х.р.}}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \quad (2.52)$$

На этом заканчивается общая «постулативная» часть курса термодинамики, в дальнейшем же следует развитие основных постулатов и их применение к решению конкретных задач.

## ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

### Тема «Энтропия»

#### 1. Энтропия характеризует:

- а) ту часть энергии, которая превращается в работу;
- б) меру неупорядоченности в системе;
- в) тепловой эффект химической реакции;
- г) кинетическую и потенциальную энергии системы в целом.

#### 2. Ниже приведены формулировки второго начала термодинамики. Какое из них неверное?

- а) энтропия идеального ионного кристалла при абсолютном нуле равна нулю;
- б) состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы;
- в) самопроизвольная передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому телу возможна;
- г) при протекании любого реального процесса невозможно обеспечить средства возвращения каждой из участвующих в нем систем в ее исходное состояние без изменений в окружающей среде.

#### 3. Какое из приведенных ниже утверждений правильно?

- а)  $\Delta S = S_{(\text{кр})} - S_{(\text{ж})} > 0$ ;
- б)  $\Delta S = S_{(\text{г})} - S_{(\text{кр})} < 0$ ;
- в)  $S_{(\text{г})} < S_{(\text{ж})}$ ;
- г)  $S_{(\text{г})} - S_{(\text{ж})} > 0$ .

#### 4. Не производя вычислений, качественно определить, как будет изменяться энтропия при протекании реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ :

- а) увеличивается;
- б) уменьшается;
- в) не изменяется;
- г) сохраняет максимальное значение.

#### 5. Определить стандартное изменение энтропии (Дж/моль·К) реакции $\text{A}_{(\text{г})} \rightarrow 2\text{B}_{(\text{тв})}$ , если стандартные энтропии вещества $\text{A}_{(\text{г})}$ и $\text{B}_{(\text{тв})}$ соответственно равны 200,0 и 30,0 Дж/моль·К:

- а) -170;
- б) +170;
- в) +140;
- г) -140.



6. Вычислите стандартное изменение энтропии в химической реакции  $\text{CaC}_2(\text{ТВ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{Ж}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ТВ}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{Г})$  по приведенным в таблице значениям стандартной энтропии вещества. Ответ выразите в Дж/К и округлите до ближайшего целого числа.

Вещество	$\text{CaC}_2(\text{ТВ})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{Ж})$	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ТВ})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Г})$
$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	70	70	83	201

а) 77; б) -74; в) -77; г) 74.

7. Вычислите изменение энтропии гелия (одноатомный газ) при изобарном нагревании 2 моль этого газа от 300 до 600 К. Газ считайте идеальным. Ответ выразите в Дж/К и округлите до ближайшего целого числа.

а) 18; б) 18; в) 27; г) 29.

8. При изотермическом расширении 3 моль идеального газа объем увеличился в 10 раз. Изменение энтропии газа в этом процессе можно выразить формулой  $nR$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Определите число  $n$ , округлив его до ближайшего целого.

а) 5; б) 6; в) 8; г) 7.

### ЗАДАЧИ

1. Два сосуда одинаковой емкости отделены друг от друга краном. В одном находится 1 моль идеального газа, другой пустой. Найти изменение энтропии в процессе, который последует за открытием крана.

Ответ: 5,76 Дж/(моль·К).

2. Найти изменение энтропии обратимого изотермического сжатия: а) 1 моль кислорода от  $P_1 = 0,001$  до  $P_2 = 0,01$  атм; б) 1 моль метана от  $P_1 = 0,1$  до  $P_2 = 1$  атм. В обоих случаях газы считать идеальными.

Ответ:  $\Delta S_a = \Delta S_b = -19,13$  Дж/(моль·К).

3. В одном сосуде содержится 18 г водяного пара, во втором сосуде такой же емкости — 40 г аргона. Определить изменение энтропии при смешении газов в результате соединения сосудов. Считать газы подчиняющимся законам идеального состояния.

Ответ: 11,52 Дж/(моль·К).

4. Считая  $C_p$  азота равным  $\frac{7}{2}R$  и постоянным при изменении температуры, вычислить  $\Delta S$  при нагревании 10 г  $\text{N}_2$  от 0 до 100 °С: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме.

Ответ:  $\Delta S_a = 3,24$  Дж/(моль·К);  $\Delta S_b = 2,32$  Дж/(моль·К).

5. Вычислить  $\Delta S$  при испарении 1 моль жидкого хлористого этила ( $t_{\text{кип.}} = 12,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ), если удельная теплота его испарения при температуре кипения равна  $3765,6 \text{ Дж/г}$ .

Ответ:  $851,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ .

6. Найти  $\Delta S$  в процессе превращения  $100 \text{ г}$  воды, взятой при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , в пар при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удельная теплота испарения воды при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  —  $2258 \text{ Дж/г}$ . Удельные теплоемкости воды при  $p = \text{const}$  для жидкого и парообразного состояний соответственно равны  $4,19$  и  $1,91 \text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$ .

Ответ:  $746,18 \text{ Дж/К}$ .

7. Найти изменение энтропии в процессе реакции  $2\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 = \text{C}_8\text{H}_{18}$  при  $T = 700 \text{ K}$  и атмосферном давлении.

Участники реакции	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{H}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
$S_{298}^0, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	307,4	130,6	463,7
$a, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	2,54	27,28	6,91
$b \cdot 10^3, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	344,9	3,26	741,9
$c \cdot 10^6, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	-191,28	2,01	-397,3

Ответ:  $-287,2 \text{ Дж/К}$ .

8. Определить величину  $\Delta G_{r(298)}^0$  реакции, протекающей в газовой фазе  $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ . Будет ли протекать данная реакция самопроизвольно при температурах  $298 \text{ K}$  и  $1000 \text{ K}$ ?

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0, \text{ кДж/моль}$	$S_{298}^0, \text{ Дж/моль}$
$\text{HCl}_{(г)}$	292,4	186,9
$\text{O}_{2(г)}$	0	205,2
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-242	188,9
$\text{Cl}_{2(г)}$	0	223

Ответ:  $\Delta G_{r,298}^0 = -75,96 \text{ кДж (да)}$ ;

$\Delta G_{r,1000}^0 = 14,6 \text{ кДж; нет}$ .

9. Для газообразного бензола  $C_p$  как функция температуры в интервале  $298\text{--}1500 \text{ K}$  выражается уравнением

$$C_p = -8,10 + 112,78 \cdot 10^{-3} \cdot T - 71,31 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Найти изменение энтропии одного моля бензола при нагревании его от  $300$  до  $1000 \text{ K}$ .

Ответ:  $36,75$ .

## ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

*Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, связь между ними. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Понятие о химическом потенциале.*

### 3.1 КРИТЕРИИ САМОПРОИЗВОЛЬНОСТИ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Введенная в предыдущей главе новая функция состояния — энтропия, как было показано, является удобным однозначным критерием самопроизвольности процессов (и равновесия) для изолированных систем. Однако на практике приходится иметь дело с системами, которые обмениваются с окружающей средой веществом, получают или отдают теплоту и работу, т. е. не являются изолированными. Можно расширить круг рассматриваемых тел, включив в систему и ту часть окружающей среды, в пределах которой происходит обмен веществом и энергией. Это позволит от неизолированной системы перейти к изолированной и использовать в качестве критерия энтропию. Однако задача сильно усложнится, так как потребуются достаточно подробные сведения не только о непосредственно изучаемом объекте, но и об окружающей его среде.

Ограничиться рассмотрением лишь самого изучаемого объекта (неизолированной системы) можно при использовании вместо энтропии другого, более подходящего, критерия самопроизвольности процессов. Этим критерием является *принципиальная возможность* получения работы, которая количественно характеризуется *максимальной полной работой*  $A_{\max}$ .

Напомним, что в общих случаях работа, совершаемая при взаимодействии системы с окружающей средой, связана не только с действием внешних механических сил, но также с действием любых внешних сил иной природы, вызывающих существенные изменения в системе (например, изменение химического или фазового состава). В таких случаях именно использование разных видов немеханической работы (химической, электрической, фотохимической, осмотической и т. д.) представляет наибольшее значение, в связи с чем интересующий вид немеханической работы называют *полезной работой* системы  $\dot{A}$ .

В общем случае необходимо учитывать как максимальную работу расширения против сил внешнего давления ( $p\Delta V$ ), так и максимальную полезную работу ( $\dot{A}_{\max}$ ).

Для бесконечно малого отрезка процесса рассмотренное выше *условие самопроизвольности* может быть записано в виде:

$$\delta A_{\max} = p\delta V + \delta \dot{A}_{\max} > 0, \text{ или } \delta \dot{A}_{\max} = \delta A_{\max} - p\delta V > 0, \quad (3.1)$$

а условие равновесия

$$\delta A_{\max} = pdV + \delta \dot{A}_{\max} = 0, \text{ или } \delta \dot{A}_{\max} = \delta A_{\max} - pdV = 0. \quad (3.2)$$

Удобной формой вычисления максимальной полезной работы процесса является использование *термодинамических потенциалов*  $\Pi$  — специальных функций состояния, характеризующих работоспособность системы:

$$\dot{A}_{\max} = \Pi_2 - \Pi_1 = \Delta \Pi, \quad (3.3)$$

где  $\Pi_2$  и  $\Pi_1$  — значения термодинамического потенциала в конечном и начальном состояниях соответственно.

*Термодинамическим потенциалом* называется функция состояния независимых параметров, по изменению которой можно судить о максимальной полезной работе обратимого процесса, т. е. о возможности самопроизвольного протекания процесса или о термодинамическом равновесии системы.

Не существует единого термодинамического потенциала, по которому можно было бы определить максимальную полезную работу процесса для любых условий. Вместо этого используется система потенциалов, каждый из которых соответствует строго определенным условиям. Ниже мы рассмотрим вывод этих потенциалов.

Метод исследования с помощью термодинамических потенциалов базируется на применении объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов.

Наиболее общее выражение для определения максимальной работы основано на уравнении первого закона термодинамики:

$$\delta A_{\max} = \delta \dot{A}_{\max} + pdV = \delta Q - dU. \quad (3.4)$$

Максимальная работа может быть получена только в обратимом процессе; для такого процесса, используя второй закон термодинамики, ранее мы получили выражение:  $\delta Q = TdS$ .

Подставив его в уравнение (3.4), получим

$$\delta A_{\max} = \delta \dot{A}_{\max} + pdV = TdS - dU, \quad (3.5)$$

или

$$TdS = dU + pdV + \delta \dot{A}_{\max}. \quad (3.6)$$

Это уравнение представляет собой *объединенную математическую формулировку первого и второго законов термодинамики* для обратимых процессов.

С помощью уравнения (3.6) найдем вид функций состояния (термодинамических потенциалов), изменение которых равно максимальной полезной работе обратимого процесса, осуществляемого при соблюдении определенных условий.

### 3.2 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КАК МЕРА МАКСИМАЛЬНОЙ ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ ОБРАТИМОГО ПРОЦЕССА

Из уравнения (3.6) выразим элементарную полезную работу:

$$\delta \dot{A}_{\max} = -(dU + pdV - TdS), \quad (3.7)$$

где  $\delta \dot{A}_{\max}$  — максимальная полезная работа,  $pdV$  — работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления  $p$ .

Таким образом, в случае обратимых процессов полезная работа системы при постоянстве определённых параметров может быть выражена через приращение термодинамических потенциалов. Поскольку наибольший практический интерес представляют процессы, связанные с изменением внутренней энергии системы, из уравнения (3.7) следует, что таких случаев может быть четыре:

- 1)  $S = const$  и  $V = const$ ;
- 2)  $S = const$  и  $p = const$ ;
- 3)  $T = const$  и  $V = const$ ;
- 4)  $T = const$  и  $p = const$ .

Рассмотрим эти случаи в отдельности.

1) Пусть система переходит обратимо из состояния 1 в состояние 2 при  $V, S = const$ . Так как  $dV = 0$  и  $dS = 0$  уравнение (3.7) примет вид:

$$\delta \dot{A}_{\max} = -dU. \quad (3.8)$$

При интегрировании уравнения (3.8) получим:

$$-\dot{A}_{\max} = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U,$$

или

$$\dot{A}_{\max} = -\Delta U. \quad (3.9)$$

Если  $\dot{A}_{\max} > 0$ , т. е. если система совершает некоторую полезную работу, то  $\Delta U < 0$ . Иными словами, *если в системе протекает обратимый переход из состояния 1 в состояние 2 при постоянных объеме и энтропии, и при этом система совершает некоторую полезную работу  $\dot{A}_{\max}$ , то внутренняя энергия в этом процессе уменьшается ( $U_1 > U_2$ ), и полезная работа  $\dot{A}_{\max}$  равна убыли внутренней энергии. Таким образом, внутренняя энергия является изохорно-изоэнтروпийным потенциалом.*

2) При  $p, S = const$  из уравнения (3.7) находим, что

$$\delta \dot{A}_{\max} = -d(U + pV),$$

откуда, в соответствии с уравнением  $H = U + pV$ , получим

$$\delta \dot{A}_{\max} = -dH \text{ и } \dot{A}_{\max} = -\Delta H, \quad (3.10)$$

т. е. энтальпия является *изобарно-изоэнтропийным потенциалом.*

По общему признаку (постоянство  $S$ ) функции  $U$  и  $H$  иногда называют *изоэнтропийными потенциалами*.

Если в системе протекает обратимый переход из состояния 1 в состояние 2 при  $p, S = \text{const}$ , и при этом система совершает некоторую полезную работу  $\delta \dot{A}_{\text{max}}$ , то энтальпия в этом процессе уменьшается ( $H_1 > H_2$ ), и полезная работа  $\delta \dot{A}_{\text{max}}$  равна убыли энтальпии.

Из уравнений (3.9) и (3.10) вовсе не следует, что величины  $\Delta U$  и  $\Delta H$ , имевшие в главе 1 значения тепловых эффектов ( $Q_V$  и  $Q_p$  соответственно), в настоящей главе приобрели значение работы, так как тепловые эффекты равны соответственно  $\Delta U_{V,T}$  и  $\Delta H_{p,T}$ , в то время как максимальная полезная работа (с обратным знаком) равна соответственно  $\Delta U_{V,S}$  и  $\Delta H_{p,S}$ .

3) При  $V, T = \text{const}$  уравнение (3.7) примет вид:

$$\delta \dot{A}_{\text{max}} = -d(U - TS).$$

Величина  $(U - TS)$  является функцией состояния системы; она называется *энергией Гельмгольца*, или *изохорно-изотермическим потенциалом*. Эта функция была введена Л. Гельмгольцем (1882 г.) и обозначается  $F$ . Из выражения

$$F = U - TS \quad (3.11)$$

вытекает равенство, поясняющее смысл этой функции: при  $V, T = \text{const}$

$$\delta \dot{A}_{\text{max}} = -dF. \quad (3.12)$$

Если проинтегрировать уравнение (3.12), то получим

$$\dot{A}_{\text{max}} = -\Delta F. \quad (3.13)$$

Если  $\dot{A}_{\text{max}} > 0$ , т. е. если система совершает полезную работу, то  $\Delta F < 0$ .

Если перейти от условия  $V, T = \text{const}$  к условию  $T = \text{const}$ , то из уравнения (3.7) следует, что

$$(A_{\text{max}})_T = -\Delta(U - TS) \quad \text{и} \quad (A_{\text{max}})_T = -\Delta F_T, \quad (3.14)$$

т. е. в обратимом изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полной работе, производимой системой в этом процессе. Следовательно, работа самопроизвольного изотермического процесса ограничена, она не может быть больше убыли энергии Гельмгольца, равной работе изотермического обратимого процесса.

При необратимом изотермическом процессе получаемая работа всегда будет меньше, чем в обратимом, в то время как убыль энергии Гельмгольца остается неизменной (при одних и тех же начальном и конечном состояниях). Поэтому в необратимом изотермическом процессе

$$\delta(A_{\text{max}})_T < -dF_T \quad \text{и} \quad (A_{\text{max}})_T < -\Delta F_T. \quad (3.15)$$

Для неизотермических процессов величина  $\Delta F$  не является мерой работоспособности системы.

4) При  $p, T = \text{const}$  из уравнения (3.7) находим:

$$\delta \dot{A}_{\max} = -d(U + pV - TS). \quad (3.16)$$

Стоящая в скобках величина является функцией состояния системы. Эта функция была введена Д. Гиббсом (1875 г.) и получила название *энергии Гиббса*, обозначается  $G$ . Следовательно,

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV. \quad (3.17)$$

Сопоставление уравнений (3.17) и (3.11) позволяет обнаружить аналогию между функциями  $G$  и  $F$  и показать, что часто  $\Delta G$  мало отличается от  $\Delta F$  (особенно для процессов в конденсированных системах, т. е. с участием только твердых и жидких веществ).

Из уравнений (3.16) и (3.17) вытекает, что при  $p, T = \text{const}$

$$\delta \dot{A}_{\max} = -dG \quad \text{и} \quad \dot{A}_{\max} = -\Delta G, \quad (3.18)$$

т. е. функция  $G$  является *изобарно-изотермическим потенциалом*.

Таким образом, при изобарно-изотермическом обратимом процессе максимальная полезная работа, совершаемая системой, равна убыли ее энергии Гиббса.

При необратимом изотермическом процессе, по аналогии с неравенством (3.14), имеем

$$\delta \dot{A}_{\max} < -dG \quad \text{и} \quad \dot{A}_{\max} < -\Delta G. \quad (3.19)$$

По общему признаку (постоянство температуры) функции  $G$  и  $F$  можно назвать *изотермическими потенциалами*.

Таким образом, в зависимости от условий проведения процесса роль термодинамического потенциала выполняют четыре термодинамические функции состояния системы:

1) внутренняя энергия  $U$  — при условии постоянства  $V$  и  $S$  (изохорно-изоэнтروпийный потенциал);

2) энтальпия  $H$  — при условии постоянства  $p$  и  $S$  (изобарно-изоэнтропийный потенциал);

3) энергия Гельмгольца  $F$  — при условии постоянства  $T$  и  $V$  (изохорно-изотермический потенциал);

4) энергия Гиббса  $G$  — при условиях постоянства  $p$  и  $T$  (изобарно-изотермический потенциал).

Термодинамические потенциалы  $U, H, F, G$  зависят от количества вещества, т. е. пропорциональны массе системы. Для многокомпонентной системы они будут складываться из термодинамических потенциалов отдельных компонентов. При увеличении количества каждого компонента в  $m$  раз термодинамические потенциалы также возрастают в  $m$  раз (при постоянстве естественных переменных).

На рис. 3.1 приведены соотношения между функциями  $U, H, F$  и  $G$ .

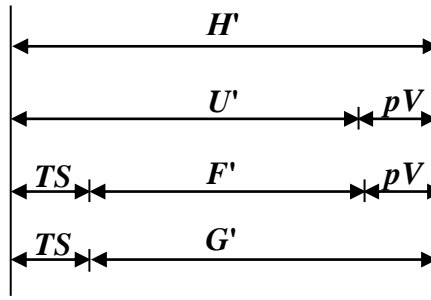


Рис. 3.1. Соотношения между  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$

Термодинамические потенциалы взаимно связаны и, зная один, можно вычислить другие. Из определения потенциалов следуют простые уравнения:

$$H = U + pV;$$

$$H = U + pV - TS + TS = G + TS;$$

$$F = U - TS = U - TS + pV - pV = G - pV;$$

$$U = G + TS - pV; \quad G = U - TS + pV.$$

### 3.3 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КАК КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСИЯ И САМОПРОИЗВОЛЬНОСТИ ПРОЦЕССОВ

Напомним, что согласно второму закону термодинамики в *изолированной системе* могут самопроизвольно протекать процессы лишь в направлении возрастания энтропии. Условием протекания обратимых и необратимых процессов в ней является соотношение  $dS \geq 0$ . Следовательно, когда наступает равновесие, энтропия системы имеет максимальное значение и постоянна.

Для *неизолированных систем* роль критериев равновесности и самопроизвольности играют термодинамические потенциалы. В ходе любого самопроизвольного процесса принципиально может быть совершена работа, а потому  $\delta \dot{A}_{\max} > 0$ . После прекращения процесса и достижения состояния равновесия работа обращается в нуль  $\dot{A}_{\max} = 0$ . Поэтому соотношения (3.9), (3.10), (3.13), (3.18) могут быть записаны в общем виде

$$0 \leq \dot{A}_{\max} \leq \Delta \Pi,$$

что позволяет утверждать следующее:

$$1) \text{ при } V = \text{const} \text{ и } S = \text{const} \quad \Delta U \leq 0; \quad (3.20)$$

$$2) \text{ при } p = \text{const} \text{ и } S = \text{const} \quad \Delta H \leq 0; \quad (3.21)$$

$$3) \text{ при } V = \text{const} \text{ и } T = \text{const} \quad \Delta F \leq 0; \quad (3.22)$$

$$4) \text{ при } p = \text{const} \text{ и } T = \text{const} \quad \Delta G \leq 0 \quad (3.23)$$

Знаки равенства в соотношениях (3.20)–(3.23) имеют место лишь для таких изменений состояния системы, которые происходят при обратимых



процессах. Изменениям же состояния системы при необратимых процессах в соотношениях (3.20)–(3.23) соответствуют знаки неравенства.

Теперь примем во внимание, что при заданных внешних условиях любая система самопроизвольно, т. е. необратимо, переходит в состояние термодинамического равновесия, в котором она будет пребывать до тех пор, пока будут сохраняться неизменными внешние условия. Следовательно, если система находится в условиях постоянного объема и энтропии, то переход ее в состояние термодинамического равновесия должен, согласно (3.20), сопровождаться уменьшением ее внутренней энергии ( $dU < 0$ ) до тех пор, пока она не достигнет равновесного состояния, которому соответствует минимальное (при данных  $V$  и  $S$ ) значение внутренней энергии. Это минимальное значение сохранится неизменным ( $dU = 0$ ) до тех пор, пока система будет пребывать в состоянии термодинамического равновесия.

Таким образом, *общее условие термодинамического равновесия системы при постоянстве объема и энтропии* имеет вид:

$$dU = 0, \text{ или } \Delta U = 0. \quad (3.24)$$

Аналогичное рассмотрение перехода системы в состояние термодинамического равновесия в условиях постоянства  $p$  и  $S$ ,  $T$  и  $V$ ,  $T$  и  $p$  показывает, что этот переход сопровождается уменьшением соответственно ее энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса до достижения минимально возможного при данных условиях значения  $H$ ,  $F$  и  $G$ , соответствующего термодинамически равновесному состоянию.

Итак, переход системы в состояние термодинамического равновесия при заданных внешних условиях сопровождается уменьшением одного из термодинамических потенциалов  $U$ ,  $H$ ,  $F$  или  $G$ , которые в состоянии термодинамического равновесия системы имеют минимальное значение. Общее условие термодинамического равновесия системы при заданных внешних условиях имеет вид:

$$(dU)_{V,S} = 0; \quad (dH)_{p,S} = 0; \quad (dF)_{V,T} = 0; \quad (dG)_{p,T} = 0. \quad (3.25)$$

С позиции взаимозаменяемости все термодинамические потенциалы, как критерии равновесия и самопроизвольности процессов, равноценны. Однако это справедливо с теоретической точки зрения; с практической — внутренняя энергия и энтальпия как потенциалы в расчетах почти не используются ввиду того, что условия их применения (соответственно  $S$  и  $V = const$  и  $S$  и  $p = const$ ) редко встречаются в практике.

На практике в абсолютном большинстве случаев удобно принимать в качестве независимых переменных  $p$  и  $T$  или  $V$  и  $T$ . Поэтому в химической термодинамике используются только два из четырех термодинамических потенциала: энергия Гельмгольца  $F$  и энергия Гиббса  $G$ . Особенно удобно пользоваться энергией Гиббса, так как условия, в которых изменение этой функции дает полезную работу, являются обычными условиями

для большого числа реакций. Очень важным является также то обстоятельство, что в момент равновесия именно  $p$  и  $T$  становятся равными во всей системе. Поэтому в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов предпочитают пользоваться функцией  $G$ , а не  $F$ .

В случае самопроизвольного протекания процесса при  $V, T = const$ ,  $\Delta F < 0$ , а при  $p, T = const$ ,  $\Delta G < 0$ . При равновесном состоянии термодинамической системы  $\Delta F = 0$  и  $\Delta G = 0$ .

В табл. 3.1 приведены условия протекания самопроизвольных процессов и критерии равновесия термодинамических систем.

Таблица 3.1

Условия протекания самопроизвольных процессов и критерии равновесия термодинамических систем

Система	Условия протекания самопроизвольного процесса ( $\delta A_{\max} > 0$ )	Критерий равновесия системы ( $\delta A_{\max} = 0$ )
Изолированная $\delta Q = 0$ ( $U, V = const$ )	$dS > 0$	$S = \max$ $dS = 0$
Изохорно-изотермическая ( $V, T = const$ )	$dF < 0$	$F = \min$ $dF = 0$
Изобарно-изотермическая ( $p, T = const$ )	$dG < 0$	$G = \min$ $dG = 0$

Таким образом, обобщая все сказанное об условиях равновесия термодинамических систем, можно считать, что для изолированных систем критерием равновесия может служить энтропия, которая при равновесии системы, достигнутом в результате протекания в ней необратимых процессов, принимает максимальное значение, а для неизолированных систем (систем, взаимодействующих с окружающей средой) критериями будут являться термодинамические потенциалы — энергия Гельмгольца (при  $V, T = const$ ) и энергия Гиббса (при  $p, T = const$ ), причем обе эти функции при достижении равновесия системы в результате протекания в ней необратимых, самопроизвольных изохорно-изотермических или изобарно-изотермических процессов, принимают минимальное значение.

### 3.4 РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для определения результатов изменения состояния систем вследствие прохождения в них химических реакций требуется найти величину изменения соответствующей функции состояния, т. е. разность значений функций состояния, соответствующих конечному и начальному состояниям системы. Известно, что из всех функций состояния системы только энтропия, благодаря третьему закону термодинамики, может быть определена по абсолютной величине, тогда как абсолютные значения внутренней энергии,

энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса принципиально определены быть не могут. Однако все эти функции состояния могут быть определены *условными абсолютными значениями*. Неопределенные составляющие функции  $U$  и  $H$  равны значениям их при 0 К —  $U_0$  и  $H_0$ , причем  $H_0$  практически мало отличается от  $U_0$ . Можно показать, что и неопределенные составляющие функции  $F$  и  $G$  равны соответственно  $F_0 = U_0$  и  $G_0 = H_0$ . На рис. 3.1 представлены значения всех функций, за вычетом соответствующих неопределённых постоянных, т. е. условные абсолютные значения (для отличия эти значения отмечены штрихами). Таким образом

$$\begin{aligned}U'_T &= U_T - U_0; H'_T = H_T - U_0; \\F'_T &= F_T - F_0; G'_T = G_T - G_0.\end{aligned}$$

Полагая  $H_0 = U_0$ , можно считать, что

$$U_0 = H_0 = F_0 = G_0.$$

Наличие этой неопределенной постоянной не сказывается как-нибудь существенно на результатах расчетов, так как практически всегда приходится пользоваться лишь изменениями функций, а не их абсолютными значениями.

Когда химический состав и фазовое состояние системы однозначно определены, термодинамические величины  $H_{p,T}$ ,  $G_{p,T}$ ,  $S_{p,T}$ ,  $C_{p(p,T)}$  и др., отнесенные к единице массы системы, называются *термодинамическими свойствами вещества системы*. Термодинамические свойства смесей известного химического и фазового состава могут быть вычислены, если известны термодинамические свойства индивидуальных химических веществ в достаточно широких пределах изменения температуры и давления. Термодинамические свойства индивидуальных веществ обычно относят к одному моллю соответствующего вещества и выражают в Дж·моль<sup>-1</sup> (мольная энтальпия, мольная энтропия, мольная энергия Гиббса и т. д.).

Находясь в контакте, различные вещества могут вступать друг с другом в химические реакции, в результате которых образуются новые вещества. При этом внутренняя энергия, теплоемкость, энергия Гиббса образующихся в результате реакции веществ, как правило, отличаются в большей или меньшей степени от значений соответствующей величины исходных веществ, рассматриваемых при той же температуре и давлении, что и конечные вещества. Разность между энтальпией, энтропией, теплоемкостью, энергией Гиббса конечных продуктов реакции и исходных веществ при неизменной температуре и давлении называется энтальпией, энтропией, теплоемкостью, энергией Гиббса соответствующей реакции при заданных значениях температуры и давления  $\Delta_r H_{(p,T)}$ ,  $\Delta_r S_{(p,T)}$ ,  $\Delta_r C_{p(p,T)}$ ,  $\Delta_r G_{(p,T)}$ .

Если  $X_{\text{нач}}$  — термодинамическое свойство исходных веществ, вступающих в реакцию, и  $X_{\text{кон}}$  — то же термодинамическое свойство конечных

продуктов реакции при той же температуре и давлении, то изменение этого свойства в результате реакции определяется как

$$\Delta_r X_{(p,T)} = X_{\text{прод.}(p,T)} - X_{\text{исх.}(p,T)}.$$

Таким образом, изменение тех или иных термодинамических свойств в результате прохождения химических реакций может быть вычислено по последнему соотношению, если известны соответствующие молярные термодинамические свойства всех компонентов реакции.

Перейдем к рассмотрению изменения энергии Гиббса при химической реакции. Расчет изменения функции  $G$  в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них.

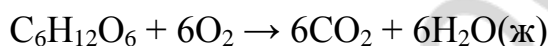
В первом способе расчета  $\Delta_r G^0_{298}$  химических реакций используют стандартные молярные энергии Гиббса\* образования веществ  $\Delta_f G^0_{298}$ . Понятно, что  $\Delta_f G^0_{298}$  простых веществ равно нулю.

Используя  $\Delta_f G^0_{298}$  можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta_r G^0_{298}$ ) любой химической реакции. Эта величина равна разности стандартных энергий Гиббса для реакций образования продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum \Delta_f G^0_{298} (\text{продукты}) - \sum \Delta_f G^0_{298} (\text{исходные вещества})$$

**Пример 1.** Рассчитать ( $\Delta_r G^0_{298}$ ) важного биохимического процесса — реакции окисления глюкозы.

*Решение:*



$$\Delta_r G^0_{298} = 6\Delta_f G^0_{\text{CO}_2} + 6\Delta_f G^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - \Delta_f G^0_{\text{глюкоза}} - 6\Delta_f G^0_{\text{O}_2}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 6(-396,9) + 6(-238,1) - 913,1 = -2896,9 \text{ кДж/моль.}$$

В биологических системах такое большое количество энергии освобождается не сразу, а небольшими порциями в сложном ряду химических превращений.

*Ответ:*  $\Delta_r G^0_{298} = -2896,9 \text{ кДж/моль.}$

Для расчета изменения энергий Гиббса реакций при температурах, отличающихся от стандартных,  $\Delta_r G_T$ , надо знать величины теплоемкостей участников реакции в интервале температур от 298 К до  $T$ . Расчетные соотношения получают следующим образом:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T. \quad (3.26)$$

---

\* Стандартная молярная энергия Гиббса образования соединения ( $\Delta_f G^0_{298}$ ) равна изменению энергии Гиббса реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, причем соединение и простые вещества рассматриваются в их стандартном состоянии при температуре 298 К.

Так как в соответствии с уравнениями (1.100) и (2.51)

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

и

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT,$$

то

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (3.27)$$

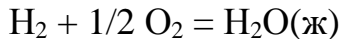
Аналогичным образом можно получить выражение зависимости  $\Delta F$  от температуры:

$$\Delta_r F_T = \Delta_r U_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_V dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_V}{T} dT. \quad (3.28)$$

Во *втором способе* используется соотношение (3.17), которое для конечных изменений имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

**Пример 2.** Рассчитать  $\Delta_r G_{298}^0$  для реакции



*Решение.* Известно, что стандартная энтальпия образования воды равна:

$$\Delta_f H_{298}^0 = -285800 \text{ Дж/моль.}$$

Используя табличные значения стандартных энтропий участников реакции и уравнение (2.50), получим:

$$\Delta_r S_{298}^0 = 69,9 - (126 + 1/2 \cdot 205) = -158,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

и

$$T \Delta_r S_{298}^0 = -47262,8 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом, найдем, что

$$\Delta_r G_{298}^0 = -285800 - (-47262) = -238537 \text{ Дж/моль.}$$

$$\text{Ответ: } \Delta_r G_{298}^0 = -238537 \text{ Дж/моль.}$$

Полученная отрицательная величина говорит о том, что в стандартных условиях эта реакция должна идти слева направо.

Для практического использования функций  $\Delta F$  и  $\Delta G$  полезно знать ответы на следующие вопросы:

1. Каковы различия между  $\Delta F$  и  $\Delta G$  химических реакций при  $T = \text{const}$ ?

Из определений  $\Delta F$  и  $\Delta G$  следует, что

$$\Delta G = \Delta F + p \Delta V.$$

В реакциях в конденсированных средах (твердых и жидких) обычно изменением объема можно пренебречь ( $\Delta V = 0$ ). Тогда  $\Delta F = \Delta G$ .

Если в реакциях участвуют газы и можно считать их идеальными, то

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT.$$

При  $\Delta n = 0$ , т. е. когда реакция идет без изменения числа молей,

$$\Delta F = \Delta G.$$

2. Какие выводы можно сделать, получив значения термодинамических критериев возможности самопроизвольного протекания процессов?

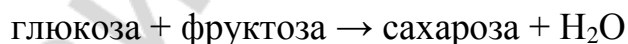
Если термодинамика дает отрицательный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса ( $\Delta F > 0$  или  $\Delta G > 0$ ), это означает, что без внешнего подвода энергии процесс невозможен. Процесс может самопроизвольно протекать только в обратном направлении.

Если термодинамика дает положительный ответ ( $\Delta F < 0$  или  $\Delta G < 0$ ), это говорит только о возможности протекания процесса. Но часто в реальных условиях такой процесс не идет. Например, для реакции образования  $\text{CO}_2$   $\Delta_f G^0_{298} = -395,9$  кДж/моль. Но графит с кислородом при 298 К и  $p = 1$  атм не реагирует.

Чтобы процесс шел, необходимо создать условия для увеличения скорости (нагрев, катализаторы и т. д.).

3. Может ли идти процесс, если  $\Delta F > 0$  или  $\Delta G > 0$ ?

Может, но не самопроизвольно. Для его проведения надо затратить энергию. Пример — процесс фотосинтеза, идущий в растениях под воздействием солнечной энергии. Другой пример — протекание реакций, характеризующихся  $\Delta G > 0$ , при сопряжении их с реакциями, для которых  $\Delta G < 0$ . При этом сумма величин  $\Delta G$  для всех стадий процесса, включая сопряженные реакции, отрицательна. Например, для синтеза сахарозы из глюкозы и фруктозы:



$\Delta_r G^0_{298} = 21$  кДж/моль и, следовательно, прямая реакция самопроизвольно протекать не может. Вместе с тем, известно, что в природе этот процесс происходит. Сопряженной реакцией в этом случае является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием АДФ и фосфорной кислоты (Ф):



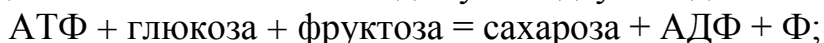
Сопряжение осуществляется путем образования в качестве промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата. Реакция идет в 2 стадии:

1 стадия:  $\text{АТФ} + \text{глюкоза} \rightarrow \text{глюкозо-1-Ф} + \text{АДФ};$

$$\Delta_r G^0_{298} = -29,4 \text{ кДж/моль.}$$

2 стадия:  $\text{Глюкозо-1-Ф} + \text{фруктоза} \rightarrow \text{сахароза} + \text{Ф}; \quad \Delta_r G^0_{298} = 0.$

Так как изменение  $G$  является величиной аддитивной, суммарный процесс можно записать в виде суммы двух стадий:



$$\Delta_r G^0_{298} = -29,4 \text{ кДж/моль.}$$

Такое сопряжение типично для многих биологических реакций.

В живых организмах освобожденная при окислении глюкозы энергия не сразу расходуется в различных процессах жизнедеятельности, а запасается впрок в различных соединениях, богатых энергией, таких как эфиры фосфорной кислоты (АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфаты и др.).

4. В каких случаях  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ) является критерием самопроизвольности процесса?

В общем случае критерием самопроизвольности является величина  $\Delta G$  (или  $\Delta F$ ) процесса.

Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (или  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ), то при  $\Delta S = 0$  (в изоэнтропийных условиях)  $\Delta G = \Delta H$  (или  $\Delta F = \Delta U$ ). В этом случае  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ) является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ ).

5. В каких случаях  $\Delta S$  является критерием самопроизвольности процесса?

Рассуждения аналогичны приведенным в п. 4.

Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (или  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ), то при отсутствии тепловых эффектов реакций ( $\Delta H = 0$ ,  $\Delta U = 0$ )  $\Delta G = -T\Delta S$  (или  $\Delta F = -T\Delta S$ ). В этом случае  $\Delta S$  является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут процессы с ростом энтропии ( $\Delta S > 0$ ), т. е. процессы, связанные с разложением веществ, их деструкцией, дезагрегацией.

6. Каковы условия самопроизвольного протекания экзотермических реакций ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ )?

Выберем для определенности изобарные условия протекания экзотермических реакций:  $\Delta H < 0$ . При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Рассмотрим, как меняется знак  $\Delta G$  при варьировании величины  $\Delta S$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

б) Если  $\Delta S = 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

в) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины  $T\Delta S$ :

$\Delta H > T\Delta S$ . При этом  $\Delta G < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$ . При этом  $\Delta G = 0$ . Состояние равновесия.

$\Delta H < T\Delta S$ . При этом  $\Delta G > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, экзотермические реакции термодинамически запрещены только при значительном уменьшении энтропии, например, в некоторых процессах структурирования, образования дополнительных связей и т. д.

7. Каковы условия самопроизвольного протекания эндотермических реакций ( $\Delta H > 0$ )?

Выберем для определенности изобарные условия протекания эндотермических реакций:  $\Delta H > 0$ . При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Как и в предыдущем случае, рассмотрим, как меняется знак  $\Delta G$  при варьировании величины  $\Delta S$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины  $T\Delta S$ :

$\Delta H < T\Delta S$ . При этом  $\Delta G < 0$ . Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$ . При этом  $\Delta G = 0$ . Состояние равновесия.

$\Delta H > T\Delta S$ . При этом  $\Delta G > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

б) Если  $\Delta S = 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

в) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ . Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, эндотермические реакции идут самопроизвольно только при значительном увеличении энтропии в реакции, например, в процессах разложения, деструкции, дезагрегации.

8. Как влияет повышение температуры на  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  химических реакций?

а) Зависимость  $\Delta U$  от температуры выражается уравнением Кирхгофа (1.103):

$$\Delta_r U_T = \Delta_r U_{298}^0 + \Delta_r C_V(T - 298).$$

С ростом температуры величина  $\Delta U$  растет при  $\Delta C_V > 0$  и падает при  $\Delta C_V < 0$ . При  $\Delta C_V = 0$  величина  $\Delta U$  не зависит от температуры.

б) Зависимость  $\Delta H$  от температуры выражается уравнением Кирхгофа (1.102):

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

С ростом температуры величина  $\Delta H$  растет при  $\Delta C_p > 0$  и падает при  $\Delta C_p < 0$ . При  $\Delta C_p = 0$  величина  $\Delta H$  не зависит от температуры.

в) Зависимость  $\Delta S$  от температуры выражается уравнением (2.52):

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S^0 + \Delta_r C_p \ln \frac{T}{298}.$$

С ростом температуры  $\Delta S$  растет при  $\Delta C_p > 0$  и падает при  $\Delta C_p < 0$ . При  $\Delta C_p = 0$  величина  $\Delta S$  не зависит от температуры.

г) Зависимость  $\Delta F$  от температуры выражается уравнением (3.28):

$$\Delta_r F_T = \Delta_r U_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_V dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_V}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их незначительной величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta_r F_T \approx \Delta_r U_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0.$$



Приближенно можно заключить, что с ростом температуры  $\Delta F$  растет при  $\Delta S < 0$  и падает при  $\Delta S > 0$ . При  $\Delta S = 0$  величина  $\Delta F$  не зависит от температуры.

д) Зависимость  $\Delta G$  от температуры выражается уравнением (3.27):

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их меньшей величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta_r G_T \approx \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Приближенно можно заключить, что с ростом температуры  $\Delta G$  растет при  $\Delta S < 0$  и падает при  $\Delta S > 0$ . При  $\Delta S = 0$  величина  $\Delta G$  не зависит от температуры.

### 3.5 СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА

По определению

$$G = H - TS; F = U - TS; H = U + pV.$$

Отсюда следует:

$$G = U + pV - TS, \text{ или } G = F + pV. \quad (3.29)$$

Если  $p = const$ , а  $V$  — нет, то продифференцировав и затем проинтегрировав соотношение (3.29), получим:

$$dG = dF + p dV \text{ и } \Delta G = \Delta F + p \Delta V, \quad (3.30)$$

где  $p \Delta V$  — работа расширения.

Если в реакции участвуют идеальные газы, то из уравнения Менделеева–Клапейрона получаем:

$$p \Delta V = \Delta n RT,$$

откуда

$$\Delta G = \Delta F + \Delta n RT, \quad (3.31)$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции. Если в реакции не участвуют газообразные вещества, то в этом случае  $\Delta V = 0$ . Для таких реакций, а также если  $\Delta n = 0$ , можно записать (для  $p = 1 \text{ атм}$ ):

$$\Delta G^0 = \Delta F^0. \quad (3.32)$$

Таким образом, изменение стандартной энергии Гиббса равно изменению стандартной энергии Гельмгольца для реакций, протекающих в твердой фазе или в растворе или без изменения числа молей газообразных веществ.

### 3.6 ПОЛНЫЕ И ЧАСТНЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

Выясним, как зависят термодинамические потенциалы от тех переменных, при которых потенциалы определяют состояние равновесия системы. Для этого нужно преобразовать выражение для потенциала таким образом, чтобы можно было получить уравнения, выражающие зависимость  $dU$  от  $S$  и  $V$ ,  $dH$  от  $S$  и  $p$ ,  $dF$  от  $V$  и  $T$ ,  $dG$  от  $p$  и  $T$ .

*Характеристической\** в термодинамике называют такую функцию состояния, которая вместе со своими частными производными по соответствующим независимым переменным позволяет в явном виде выразить все термодинамические свойства системы (температуру, давление, объем и др.). Эти независимые переменные называют *естественными*. Рассмотренные выше термодинамические потенциалы ( $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ) являются именно такими функциями: их частные производные по соответствующим естественным переменным равны тому или иному параметру состояния системы.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основными уравнениями термодинамики* — *фундаментальными уравнениями Гиббса*.

Наличие связи между термодинамическими потенциалами и другими свойствами системы, в частности, теми, которые поддаются прямому измерению, позволяет относительно легко находить числовые значения потенциалов. Это в свою очередь дает возможность широко использовать потенциалы в различных термодинамических расчетах.

Приступим к рассмотрению внутренней энергии как характеристической функции. Напомним, что первый закон термодинамики можно записать так:

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

Если изменение осуществляется обратимо, то при отсутствии любого другого вида работы, кроме  $pV$  — работы,  $\delta A_{\text{обр}}$  можно заменить на  $pdV$ ,  $\delta Q_{\text{обр}}$  — на  $TdS$ . Отсюда

$$dU_{\text{обр}} = TdS - pdV.$$

Последнее уравнение применимо к обратимым изменениям индивидуального вещества, не связанным с изменением химической природы системы. Но  $dU$  — это полный дифференциал и не зависит от пути. Поэтому  $dU_{\text{обр}} = dU_{\text{необр}}$ . Следовательно, это уравнение справедливо также для  $dU$  с индексом «необр.», т. е. оно применимо безотносительно к тому, обратимо или необратимо осуществляется изменение, и, следовательно, для *любого изменения*

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.33)$$

---

\* Понятие «характеристичность» связано с определенным набором переменных. Функция, характеристическая для одного набора переменных, перестает быть таковой при другом наборе.

Это уравнение называется первым основным уравнением термодинамики (the master equation) для закрытой системы постоянного состава, которая может совершать только работу расширения.

Уравнение (3.33) связывает между собой пять переменных величин ( $U$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $p$  и  $V$ ), характеризующих состояние системы. Для определения состояния простейшей термодинамической системы достаточно двух независимых переменных. Поэтому для решения конкретной задачи необходимо определить еще три параметра, входящих в уравнение (3.33). Для этого, кроме уравнения (3.33), следует иметь еще два уравнения, одно из которых может быть уравнением состояния, второе — соотношение между параметрами или функциями состояния, вытекающее из свойств рассматриваемой системы. Второе уравнение содержит новую функцию состояния системы (например,  $H = U + pV$ ). Таким образом, в трех уравнениях будет содержаться пять переменных величин, и так как две из них могут быть выбраны произвольно, то остальные три можно найти путем совместного решения этих уравнений.

Из обобщенного уравнения первого и второго законов термодинамики следует, что внутреннюю энергию  $U$  целесообразно рассматривать как функцию  $S$  и  $V$ :  $U = f(S, V)$ , поскольку в этом случае выражение (3.33), представляющее собой полный дифференциал функции состояния  $U$ , приводит к простым значениям частных производных.

Математическим следствием зависимости  $U$  от  $S$  и  $V$  является то, что  $dU$  можно связать с изменением  $S$  и  $V$  соотношением

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot dV. \quad (3.34)$$

Это выражение можно уподобить термодинамическому выражению (3.33). Таким образом,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad (3.35)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (3.36)$$

Из уравнений (3.35) и (3.36) следует, что производная внутренней энергии по энтропии при постоянном объеме равна температуре, а производная  $U$  по объему при постоянной энтропии — давлению со знаком минус. При других переменных нельзя получить столь простого выражения свойств системы, т. е.  $T$  и  $p$ , через производные  $U$ . Следовательно, для внутренней энергии объем и энтропия — естественные переменные, при которых она является характеристической функцией.

Таким образом, через производные термодинамического потенциала  $U$  (по естественным переменным  $V$  и  $S$ ) определяются недостающие параметры состояния системы  $T$  и  $p$ .

Рассмотрим теперь энтальпию. По определению

$$H = U + pV.$$

Если продифференцировать  $H$ :

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

и заменить  $dU$  соотношением (3.33), получим выражение для полного дифференциала энтальпии

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp,$$

или

$$dH = TdS + Vdp. \quad (3.37)$$

Соотношение (3.37) представляет собой новое основное уравнение термодинамики, из которого следует, что энтальпия является функцией двух переменных —  $S$  и  $p$ :  $H = f(S, p)$ .

Математическим следствием зависимости  $H$  от  $S$  и  $p$  является то, что  $dH$  можно связать с изменением  $S$  и  $p$  соотношением

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \cdot dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \cdot dp. \quad (3.38)$$

Это соотношение можно уподобить термодинамическому уравнению (3.37). Откуда,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad (3.39)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (3.40)$$

Следовательно, через первые производные термодинамического потенциала  $H$  определяются недостающие параметры состояния системы  $T$  и  $V$  по независимым переменным  $p$  и  $S$ .

Таким образом, энтальпия является характеристической функцией при переменных энтропии и давлении.

Для нахождения полного дифференциала функции  $F$  продифференцируем уравнение  $F = U - TS$ :

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

После подстановки в последнее уравнение вместо  $dU$  соотношения (3.33) получим:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV,$$

или

$$dF = -pdV - SdT. \quad (3.41)$$

Соотношение (3.41) представляет собой еще одно основное уравнение термодинамики, согласно которому энергия Гельмгольца является функцией двух переменных —  $V$  и  $T$ :  $F = f(V, T)$ .

Полный дифференциал функции  $F$  имеет вид:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \cdot dT. \quad (3.42)$$

Из сопоставления уравнений (3.41) и (3.42) следует, что

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad (3.43)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (3.44)$$

Видно, что по функции  $F$  и ее первым производным при независимых параметрах  $T$  и  $V$  можно определить недостающий параметр  $p$  и функцию  $S$ .

Обсудив некоторые простые подходы к основным уравнениям термодинамики для внутренней энергии, энтальпии и энергии Гельмгольца, можно применить тот же метод к функции Гиббса. Это важно по той причине, что дальнейшее обсуждение химических равновесий будет основано на свойствах  $G$ .

Первое основное уравнение комбинируется с определением  $G$ , а затем выводится новое основное уравнение тем же путем, что и основное уравнения для  $U$ ,  $H$  и  $F$ .

Ранее (уравнение (3.17)) функция Гиббса была определена как

$$G = H - TS.$$

При изменениях в системе  $G$  может измениться, поскольку могут измениться  $H$ ,  $T$  и  $S$ . Для бесконечно малых изменений каждого параметра

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

Так как

$$H = U + pV,$$

то

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

Вместо  $dU$  подставим его значение для обратимого процесса:

$$dU = TdS - pdV.$$

Комбинируя все части, получаем:

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT,$$

или

$$dG = Vdp - SdT. \quad (3.45)$$

Это и есть новое основное уравнение.

Как видно из уравнения (3.45),  $G$  наиболее чувствительна к изменению  $p$  и  $T$ , что записывается как  $G = f(p, T)$ . Откуда полный дифференциал функции  $G$  имеет вид:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT. \quad (3.46)$$

Из этого следует, что  $G$  — очень важный параметр для химии, поскольку давление и температура являются переменными, которые обычно можно контролировать. Вероятно,  $G$  отражает первый и второй законы термодинамики способом, наиболее удобным для химического применения.

Раз для  $G$  имеется соотношение (3.45), можно сделать некоторые заключения. Те же предпосылки, которые привели к уравнениям (3.35) и (3.36), в данном случае приводят к соотношениям

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad (3.47)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad (3.48)$$

которые показывают, как изменяется функция Гиббса с температурой и давлением (рис. 3.2).

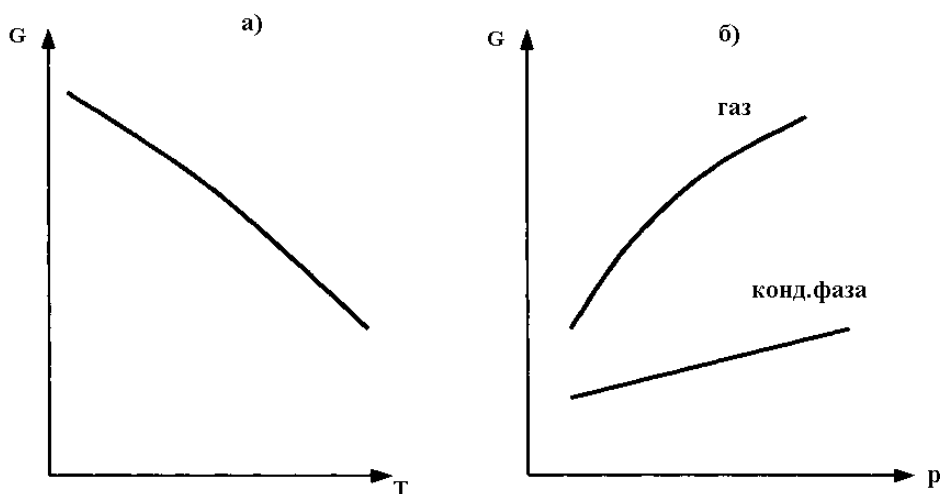


Рис. 3.2. Зависимость энергии Гиббса:  
*a* — от температуры при  $p = const$ ; *б* — от давления при  $T = const$

Уравнение (3.47) показывает, что, поскольку  $S$  всегда положительна,  $G$  уменьшается с повышением температуры при постоянном давлении. Причем  $G$  уменьшается сильнее, если энтропия состояния больше.

В качестве примера применения соотношения (3.47) рассмотрим испарение жидкости. В точке кипения пар и жидкость находятся в равновесии, и поэтому  $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{ж}} = 0$ . При небольшом повышении температуры  $G_{\text{пар}}$  уменьшается сильнее, чем  $G_{\text{ж}}$ , так как пар имеет большую энтропию, чем жидкость. Таким образом,  $\Delta G$  изменяется от нуля до некоторой отрицательной величины. Следовательно, когда температура поднимается немного выше температуры кипения, естественным, самопроизвольным направлением изменения является переход от жидкости к пару ( $\Delta G$  отрицательно).

Температурную зависимость, задаваемую уравнением (3.47), можно выразить другим способом, в котором необходимо знать лишь энтальпию системы. Чтобы получить такое уравнение, заменим  $S$  в соотношении (3.17) на ее значение из (3.47). Тогда получим

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.49)$$

Очевидно, что если система переходит из состояния 1 (реагенты) в состояние 2 (продукты), то (3.49) можно записать для изменения энергии Гиббса:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.50)$$

Постоянство  $p$  в уравнении (3.50) означает, что производная берется при постоянном давлении в двух различных состояниях, давления которых могут и различаться, т. е.

$$(\partial \Delta_r G / \partial T)_p = (\partial G_2 / \partial T)_{p_2} - (\partial G_1 / \partial T)_{p_1}.$$

Уравнения (3.49) и (3.50) известны под названием «уравнения Гиббса–Гельмгольца». Преобразуем уравнение (3.50) в более явную и удобную форму. Сделаем перегруппировку и разделим обе части уравнения на  $T^2$

$$\frac{(\partial \Delta_r G / \partial T)_p}{T} - \frac{\Delta_r G}{T^2} = \frac{\Delta_r H}{T^2}, \text{ или } \left\{ \frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right\}_p = \frac{\Delta_r H}{T^2}, \quad (3.51)$$

где  $\Delta_r H$  — энтальпия реакции. Важность данного уравнения заключается в том, что оно показывает, как по энтальпии реакции предсказать, будет ли повышение температуры способствовать одному направлению реакции или другому.

Для реакции, протекающей при двух разных температурах  $T_1$  и  $T_2$ , уравнение (3.51) принимает вид:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r G_{T_2}/T_2 - \Delta_r G_{T_1}/T_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta_r H_{T_2}}{T_1^2}.$$

Следовательно,

$$\Delta_r G_{T_2} = T_2/T_1 \cdot \Delta_r G_{T_1} - \left[ \frac{T_2 - (T_2 - T_1)}{T_1^2} \right] \cdot \Delta_r H_{T_1}. \quad (3.52)$$

Это уравнение показывает, что повышение температуры ( $T_2 > T_1$ ) приведет к более отрицательному значению  $\Delta_r G_{T_2}$ , если  $\Delta_r H > 0$ , т. е. повышение температуры приведет в данном случае к тому, что реакция в прямом направлении будет термодинамически более предпочтительной.

Если же  $\Delta H < 0$ , то при  $T_2 > T_1$   $\Delta G_{T_2} > \Delta G_{T_1}$ , т. е. повышение температуры в данном случае приведет к тому, что реакция в прямом направлении будет термодинамически менее предпочтительной.

Уравнение (3.48) показывает, что знание объема системы достаточно для предсказания зависимости  $G$  от давления. Поскольку  $V$  должен быть положительным,  $G$  возрастает в изотермическом процессе с увеличением давления в системе. Рассмотрим *обратимое* превращение одного моля идеального газа *при постоянной температуре* и при изменении давления от  $p_1$  до  $p_2$ . Изменение энергии Гиббса составляет

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_1^2 V dp.$$

Газ предполагается идеальным, следовательно,

$$V = RT/p,$$

откуда

$$\Delta G = RT \int_{p_1}^{p_2} dp/p = RT \ln p_2/p_1.$$

Изменение энергии Гиббса при обратимом изотермическом переходе одного моля идеального газа от давления  $p_1$  к давлению  $p_2$  запишется в виде

$$\Delta G = RT \ln p_{\text{конечн.}}/p_{\text{начальн.}} \quad (3.53)$$

Это выражение для изменения энергии Гиббса справедливо и для необратимого изотермического процесса, так как энергия Гиббса — функция состояния; это значит, что начальные и конечные состояния для этих двух процессов одинаковы. Если начальное давление равно 1 атм ( $101325 \text{ н/м}^2$ ), т. е. давлению соответствующему стандартному состоянию, то при температуре  $T$  будем иметь

$$\Delta G = G_T^p - G_T^0 = RT \ln p/1. \quad (3.54)$$

где  $G_T^0$  — энергия Гиббса одного моля газа в стандартных условиях при температуре  $T$ . Следовательно, энергия Гиббса моля идеального газа при температуре  $T$  и давлении  $p$  равна\*

$$G_T^p = G_T^0 + RT \ln p. \quad (3.55)$$

Таким образом, энергия Гиббса моля идеального газа при температуре 298 К и давлении 2 атм составит

$$G_{298}^{2 \text{ атм}} = G_{298}^0 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 2 = G_{298}^0 + 1716 \text{ Дж/моль.}$$

---

\* Для  $n$  молей получим следующее соотношение:  $G_T^p = nG_T^0 + nRT \ln p$ .



При переходе моля идеального газа от давления 1 атм к давлению 2 атм изменение энергии Гиббса положительно:

$$\Delta G = G_T^{2 \text{ атм}} - G_T^0 = 1716 \text{ Дж/моль.}$$

Этот процесс не может быть самопроизвольным; действительно, газ никогда самопроизвольно не сжимается.

Обратный процесс (понижение давления идеального газа от 2 атм до 1 атм) сопровождается изменением энергии Гиббса

$$\Delta G = G_T^0 - G_T^{2 \text{ атм}} = -1716 \text{ Дж/моль,}$$

которое отрицательно, расширение газа — самопроизвольный процесс.

В обычных лабораторных экспериментах и в биохимических системах  $G$  не чувствительна к небольшим изменениям давления.

Таким образом, мы получили четыре эквивалентные формы основного уравнения термодинамики (уравнения (3.33), (3.37), (3.41) и (3.45)), которое объединяет первый и второй законы термодинамики. Эти уравнения записаны в упрощенном виде — *только для закрытых систем постоянного состава, в которых совершается только механическая работа.*

В табл. 3.2 приведены характеристические функции и их первые производные.

Таблица 3.2

Характеристические функции и их первые производные

Независимые переменные	Характеристические функции	Выражения для работы через характеристические функции	Частные производные характеристических функций
$V, S$	Внутренняя энергия $U$	$A'_{\max_V} = U_1 - U_2 = -\Delta U$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$
$p, S$	Энтальпия $H = U + pV$	$A'_{\max_p} = H_1 - H_2 = -\Delta H$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$
$T, V$	Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) $F = U - TS$	$A'_{\max_V} = F_1 - F_2 = -\Delta F$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
$p, T$	Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) $G = H - TS$	$A'_{\max_V} = G_1 - G_2 = -\Delta G$	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Из основных уравнений термодинамики для закрытых систем постоянного состава, в которых совершается только механическая работа (3.33), (3.37), (3.41), (3.45), следует, что для таких систем существуют следующие функциональные зависимости:  $U = f(S, V)$ ,  $H = f(S, p)$ ,  $F = f(T, V)$ ,  $G = f(T, p)$ . Эти зависимости означают, что состояние закрытых систем постоянного состава может быть полностью описано не только параметрами  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , но также параметрами  $U$ ,  $S$ ,  $V$ , или  $H$ ,  $S$ ,  $p$ , или  $F$ ,  $T$ ,  $V$ , или  $G$ ,  $T$ ,  $p$ , причем для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, только два параметра (естественные переменные) из трех независимы.

Если известна какая-либо из величин  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ , выраженная через свои естественные переменные, то через эту величину и ее частные производные по параметрам состояния могут быть выражены все остальные термодинамические величины. Пусть, например, известна зависимость внутренней энергии системы  $U$  от объема и энтропии системы. Тогда соотношения  $(\partial U/\partial S)_V = T$ ,  $-(\partial U/\partial V)_S = p$  позволяют выразить температуру и давление системы через производные  $U$  по  $S$  и  $U$  по  $V$ . Так, энергия Гельмгольца согласно (3.11) и (3.35) выразится в виде  $F = U - (\partial U/\partial S)_V S$ , а энергия Гиббса согласно (3.17), (3.35) и (3.36) — в виде  $G = U - (\partial U/\partial S)_V S - (\partial U/\partial V)_S V$ .

Свойство характеристичности термодинамической функции проиллюстрировано на рис. 3.3, где показано, как с помощью энергии Гиббса и ее частных производных по  $p$ ,  $T$  могут быть выражены остальные термодинамические свойства системы.

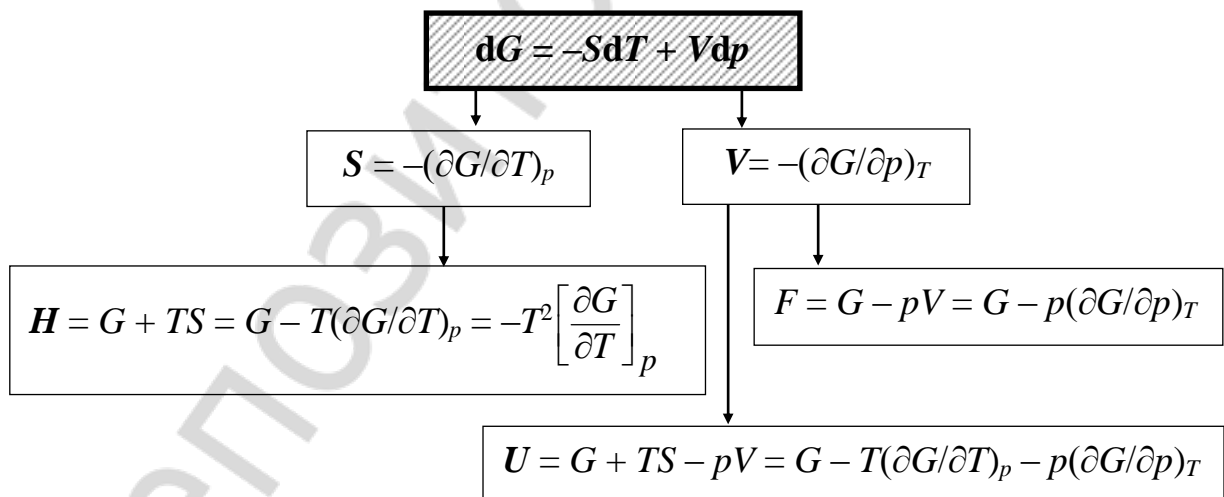


Рис. 3.3. Связь между характеристической функцией — энергией Гиббса и другими термодинамическими функциями

Приведенные на рис. 3.3 соотношения применимы как для расчета энергии Гиббса по известным свойствам системы, так и для решения обратной задачи — определения свойств системы по известным значениям энергии Гиббса.

### 3.7 ПОЛНЫЕ И ЧАСТНЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Равновесное состояние закрытых систем постоянного состава определяется заданием каких-нибудь двух независимых параметров состояния (например,  $S$  и  $V$ ,  $S$  и  $p$ ,  $T$  и  $V$ ,  $T$  и  $p$ ). Так, из уравнения  $dG = Vdp - SdT$  (3.45) следует, что если давление и температура системы поддерживаются постоянными (так что  $dp = 0$  и  $dT = 0$ ), функция Гиббса не может измениться. Однако если в системе изменяется состав и масса компонентов, что имеет место при химических реакциях, то это неизбежно должно сказаться на запасе энергии системы. Поэтому для однозначного определения состояния многокомпонентной системы переменного состава необходимо помимо двух независимых термодинамических параметров состояния задать еще ряд дополнительных параметров, полностью определяющих ее химический состав. Для этого достаточно задать содержание в системе всех образующих ее компонентов. В химической термодинамике состав многокомпонентных систем принято определять числом молей  $n_i$  каждого из образующих их компонентов.

Таким образом, состояние  $k$ -компонентной системы будет определено, если помимо двух независимых термодинамических параметров состояния будут еще заданы значения  $k$  параметров  $n_1, n_2, \dots, n_k$ , равных числам молей каждого из компонентов системы ( $k$  — число различных компонентов). В силу этого функциональные зависимости для термодинамических потенциалов закрытых систем постоянного состава при переходе к многокомпонентным системам переменного состава должны быть обобщены и записаны с учетом дополнительных параметров состояния:

$$\left. \begin{aligned} U &= f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ H &= f(S, p, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ F &= f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ G &= f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k), \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

вследствие чего полные дифференциалы термодинамических потенциалов многокомпонентной системы запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} dU &= (\partial U / \partial S)_{V,n} \cdot dS + (\partial U / \partial V)_{S,n} \cdot dV + \sum_{i=1}^k (\partial U / \partial n_i)_{V,S,n_i} \cdot dn_i, \\ dH &= (\partial H / \partial S)_{p,n} \cdot dS + (\partial H / \partial p)_{S,n} \cdot dp + \sum_{i=1}^k (\partial H / \partial n_i)_{p,S,n_i} \cdot dn_i, \\ dF &= (\partial F / \partial T)_{V,n} \cdot dT + (\partial F / \partial V)_{T,n} \cdot dV + \sum_{i=1}^k (\partial F / \partial n_i)_{V,T,n_i} \cdot dn_i, \\ dG &= (\partial G / \partial T)_{p,n} \cdot dT + (\partial G / \partial p)_{T,n} \cdot dp + \sum_{i=1}^k (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_i} \cdot dn_i, \end{aligned} \right\} \quad (3.57)$$

где индекс  $n$  означает, что при дифференцировании число всех компонентов  $k$  остается постоянным, а индекс  $n_i$  показывает, что постоянны все  $n$ , кроме  $n_i$ , по которому производится дифференцирование.

Уравнения (3.57) представляют собой обобщение уравнений (3.33), (3.37), (3.41) и (3.45) на многокомпонентные системы переменного состава. От них они отличаются наличием сумм по всем компонентам системы, содержащим дифференциалы  $n_i$ . Все эти суммы представляют собой одну и ту же величину — *элементарную работу обратимого процесса, затрачиваемого на бесконечно малое изменение состава системы*. Поэтому, используя соотношения (3.33), (3.37), (3.41), (3.45), уравнения (3.57) могут быть записаны в виде фундаментальных уравнений Гиббса для многокомпонентных систем переменного состава:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.58)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.59)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.60)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.61)$$

где химический потенциал  $\mu_i$

$$\mu_i = (\partial U / \partial n)_{V, S, n_i} = (\partial H / \partial n_i)_{p, S, n_i} = (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_i} = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_i} \quad (3.62)$$

характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества и постоянстве естественных переменных и количеств остальных веществ.

Величина  $\mu_i$ , определяемая соотношениями (3.62), называется *химическим потенциалом*  $i$ -го компонента системы. Химический потенциал  $\mu_i$  имеет смысл изменения энергии системы, вызываемого изменением числа молей  $i$ -го компонента на единицу при неизменных прочих параметрах состояния системы. Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если, например, к весьма большому объему раствора данной концентрации при постоянных давлении и температуре добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменится, и соответствующее изменение свойства раствора будет парциальной мольной величиной добавленного компонента.

*Химический потенциалом  $i$ -го компонента гомогенной системы* или фазы гетерогенной системы равен частной производной от любого из тер-

модинамических потенциалов системы (фазы) по числу молей  $n_i$  этого компонента при постоянных значениях числа молей остальных компонентов и термодинамических переменных, определяющих данный термодинамический потенциал.

Химический потенциал по определению — удельная величина. Это видно из применяемой для него единицы измерения (Дж/моль), поэтому его следует рассматривать как интенсивное свойство. Таким образом, химический потенциал нельзя связывать с количеством вещества или его концентрацией в системе. Дело в том, что связь между химическим потенциалом и концентрацией какого-нибудь вещества может существенно изменяться в зависимости от присутствия в системе других веществ. Поэтому, например, соотношение концентраций какого-либо вещества в двух несмешивающихся между собой жидкостях не определяет соотношение его химических потенциалов в этих фазах.

Химический потенциал называют также *парциальным мольным потенциалом*\* и обозначают в случае изобарно-изотермического потенциала  $\bar{G}_i$ . Для изобарно-изотермического потенциала, по определению  $\bar{G}_i = \mu_i$ .

В общем случае значения химического потенциала (парциальной мольной энергии Гиббса) вещества, находящегося в составе смеси, и мольной энергии Гиббса того же вещества, взятого в чистом виде, могут существенно различаться.

Таким образом, имеется принципиальная разница между химическим потенциалом (парциальной мольной энергией Гиббса) и мольной энергией Гиббса. Мольная энергия Гиббса  $G_m$  характеризует только чистое индивидуальное вещество, а химический потенциал  $\mu$  — вещество, входящее в состав гомогенной многокомпонентной системы. Заметим, что химический потенциал, подобно температуре и давлению, есть интенсивная величина (т. е. зависит от параметров состояния и состава гомогенной системы, но не зависит от ее массы), тогда как энергия Гиббса — величина экстенсивная. Только в идеальных многокомпонентных системах (смесь идеальных газов, идеальные растворы) свойства каждого из компонентов могут считаться независимыми от содержания в них других компонентов, ввиду чего свойства компонентов идеальных многокомпонентных систем могут считаться идентичными со свойствами соответствующих индивидуальных веществ.

Перейдем к более подробному анализу зависимости свойств многокомпонентных систем от их состава. Рассмотрим какое-либо свойство  $L$  (например,  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ) химических веществ. Для индивидуальных ве-

---

\* Г. Льюис назвал парциальной мольной величиной компонента частную производную от какой-либо экстенсивной величины по числу молей этого компонента в системе при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов.

ществ величина этого свойства зависит только от термодинамических параметров  $x$  и  $y$  (например,  $p$  и  $T$ ), тогда как для многокомпонентной системы она кроме термодинамических параметров будет зависеть и от ее состава. Если известно *суммарное свойство*  $L = f(x, y, n_1, n_2, \dots, n_k)$  *всей многокомпонентной системы*, то величина соответствующего свойства ее  $i$ -го компонента  $L_i^*$  определяется соотношением

$$L_i^* = (\partial L / \partial n_i)_{x, y, n_j} \quad (3.63)$$

и называется *парциальной мольной величиной свойства  $L$   $i$ -го компонента системы* (парциальным мольным объемом, парциальной мольной энтропией, парциальной мольной энергией Гиббса и т. д.). Сравнивая (3.62) и (3.63), можем сказать, что для многокомпонентной системы, находящейся в условиях постоянства  $V$  и  $S$ , химический потенциал  $i$ -го компонента является парциальной мольной внутренней энергией системы  $U_i^*$ , в условиях постоянства  $p$  и  $S$  — парциальной мольной энтальпией системы  $H_i^*$ , в условиях постоянства  $T$  и  $V$  — парциальной мольной энергией Гельмгольца  $F_i^*$  и, наконец, в условиях постоянства  $T$  и  $p$  — парциальной мольной энергией Гиббса  $G_i^*$ .

Парциальная мольная величина  $L_i^*$   $i$ -го компонента показывает, насколько изменится величина свойства  $L$  *всей системы*, если число молей  $i$ -го компонента изменится на единицу при неизменных прочих параметрах состояния системы  $(x, y, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_k)$ .

Наиболее наглядно представляемой парциальной мольной величиной является *парциальный мольный объем*.

Вообразим бесконечно большой объем воды. Когда к нему добавляют еще 1 моль воды, он увеличивается на 18 см<sup>3</sup>. Эта величина есть объем одного моля чистого  $i$ -го компонента, т. е. *мольный объем чистой воды*. Теперь предположим, что 1 моль воды добавлен к большому объему чистого этанола. Найдено, что при этом объем увеличивается только на 14 см<sup>3</sup>. Этот результат отражает тот факт, что силы притяжения между молекулами воды и этанола отличаются от сил притяжения, действующих между молекулами в каждом растворителе. Другими словами, мольный объем воды зависит от окружения ее молекул. В нашем примере так много этанола и так мало воды, что каждая молекула воды окружена чистым этанолом. 14 см<sup>3</sup> — это объем, занимаемый одним молем воды, когда каждая молекула окружена бесконечно протяженным объемом этанола. Этот объем есть *парциальный мольный объем воды в чистом этаноле* (рис. 3.4).

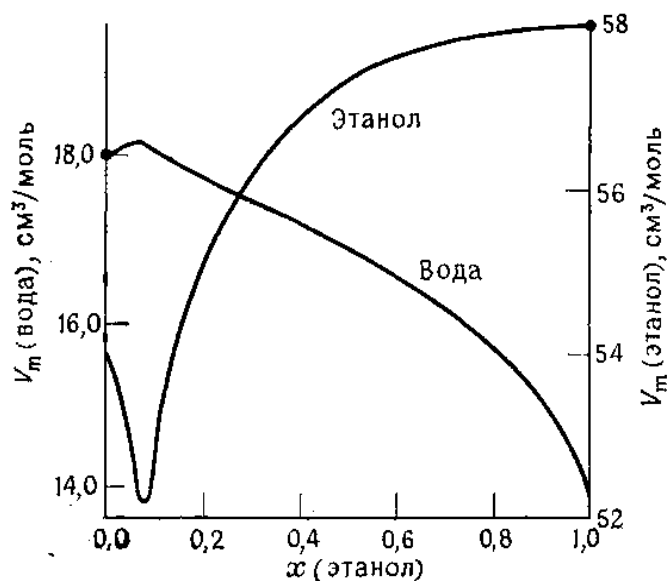


Рис. 3.4. Парциальные мольные объемы воды и этанола в водном этаноле

Физический смысл парциального мольного объема вещества в растворе некоторого состава может быть определен как увеличение объема, происходящее, когда 1 моль этого вещества добавляется к бесконечно большому объему раствора. Если  $\Delta n_A$  — добавленное количество вещества  $A$ , а  $\Delta V$  — наблюдаемое увеличение объема, то

$$\Delta V = V_{A,m}(x_A, x_B) \cdot \Delta n_A, \quad (3.64)$$

где  $V_{A,m}(x_A, x_B)$  — парциальный мольный объем  $A$ , когда раствор имеет состав, описываемый мольными долями  $x_A$  и  $x_B$ .

Определение парциального мольного объема основано на том, что первоначальный состав раствора остается постоянным. Берется настолько большая система, что добавление одного моля  $A$  не изменяет мольных долей первоначального раствора с точностью до бесконечно малой. Такое же постоянство можно обеспечить, если образец конечен, но  $A$  добавляется в бесконечно малом количестве. Тогда последнее уравнение превращается в

$$dV = V_{A,m}(x_A, x_B) \cdot dn_A. \quad (3.65)$$

Когда к раствору состава  $x_A, x_B$  добавляется количество  $dn_A$ , объем изменится на величину  $V_{A,m}(x_A, x_B)dn_A$ . Аналогично, когда добавлено  $dn_B$  вещества  $B$ , объем изменяется на величину  $V_{B,m}dn_B$ . Поэтому, когда добавлены бесконечно малые количества  $A$  и  $B$ , общее изменение будет

$$dV = V_{A,m} \cdot dn_A + V_{B,m} \cdot dn_B. \quad (3.66)$$

где  $V$  — функция состояния, зависящая от имеющихся количеств  $A$  и  $B$ . Следовательно,  $dV$  — полный дифференциал может быть записан как

$$dV = (\partial V / \partial n_A)_{n_B} \cdot dn_A + (\partial V / \partial n_B)_{n_A} \cdot dn_B \quad (3.67)$$

(температура и давление предполагаются постоянными). Из обоих выражений для  $dV$  ((3.66) и (3.67)) следует, что парциальные мольные объемы могут быть отождествлены с частными производными:

$$V_{A,m} = (\partial V / \partial n_A)_{n_B}, \quad V_{B,m} = (\partial V / \partial n_B)_{n_A}. \quad (3.68)$$

Парциальные мольные величины позволяют установить общий объем смеси произвольного состава. Например, если парциальные мольные объемы при составе  $x_A, x_B$  равны  $V_{A,m}$  и  $V_{B,m}$ , то общий объем образца, содержащего  $A$  в количестве  $n_A$  и  $B$  в количестве  $n_B$  ( $x_A = n_A/n, x_B = n_B/n; n = n_A + n_B$ ), равен

$$V = n_A \cdot V_{A,m}(x_A, x_B) + n_B \cdot V_{B,m}(x_A, x_B), \quad (3.69)$$

или, для краткости,

$$V = n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m}, \quad (3.70)$$

где  $V_{A,m}$  и  $V_{B,m}$  — парциальные мольные объемы при строго указанном составе.

**Пример 3.** Чему равен общий объем смеси, полученной смешиванием 30 см<sup>3</sup> этанола и 70 см<sup>3</sup> воды?

*Решение.* Чтобы найти общий объем смеси, нужно знать мольный состав и парциальные мольные объемы компонентов при этом составе. Мольный состав определяем из плотностей и мольных масс жидкостей.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ см}^3 \cdot 1,00 \text{ см}^3 / 18,0 \text{ г/моль} = 3,89 \text{ моль}.$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 30 \text{ см}^3 \cdot 0,785 \text{ см}^3 / 46,1 \text{ г/моль} = 0,51 \text{ моль}.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 3,89 \text{ моль} / [3,89 \text{ моль} + 0,51 \text{ моль}] = 0,88.$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,12.$$

Парциальные мольные объемы при таком мольном составе (см. рис. 3.4) равны

$$V_{m(\text{H}_2\text{O})} = 18 \text{ см}^3/\text{моль} \quad \text{и} \quad V_{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 52,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Поэтому общий объем смеси равен

$$V = (3,89 \text{ моль}) \cdot (18 \text{ см}^3/\text{моль}) + (0,51 \text{ моль}) \cdot (52,6 \text{ см}^3/\text{моль}) = 96,8 \text{ см}^3$$

$$\text{Ответ: } V = 96,8 \text{ см}^3.$$

Таким же способом, как описан выше для экстенсивной функции состояния системы  $V$ , можно исследовать другие экстенсивные функции состояния (например,  $U, H, F, G$ ). В частности, парциальные мольные энергии Гиббса или химические потенциалы  $\mu_A$  и  $\mu_B$  в уравнениях

$$\mu_A = (\partial G / \partial n_A)_{p,T,n_B} \quad \text{и} \quad \mu_B = (\partial G / \partial n_B)_{p,T,n_A} \quad (3.71)$$

можно интерпретировать как изменение энергии Гиббса обширной системы, когда к ней добавлен 1 моль  $A$  или  $B$ , или как коэффициенты, которые



дают изменение энергии Гиббса для системы, содержащей  $A$  в количестве  $n_A$  и  $B$  в количестве  $n_B$ , когда к ней добавлены бесконечно малые количества  $A$  и  $B$  при постоянстве других параметров состояния ( $p$ ,  $T$ ,  $n_B$  или  $n_A$ ):

$$dG = (\partial G / \partial n_A)_{p,T,n_B} \cdot dn_A + (\partial G / \partial n_B)_{p,T,n_A} \cdot dn_B = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B. \quad (3.72)$$

Тогда в общем виде можно записать

$$dG = \sum_{i=1}^k (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_i} \cdot dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i. \quad (3.73)$$

Общая энергия Гиббса многокомпонентной системы складывается из соответствующих энергий Гиббса индивидуальных компонентов. В общем случае суммарная энергия Гиббса системы *не равна* простой сумме энергий Гиббса отдельных компонентов, так как процесс смешивания приводит к изменению энергии Гиббса каждого компонента.

Чтобы получить выражение зависимости общей энергии Гиббса многокомпонентных систем от их состава рассмотрим бинарную систему, содержащую  $n_A$  молей компонента  $A$  и  $n_B$  молей компонента  $B$  при  $p = const$  и  $T = const$ . В этом случае будем иметь

$$G = \mu_A(x_A, x_B) \cdot n_A + \mu_B(x_A, x_B) \cdot n_B,$$

где  $\mu_A \cdot n_A$  и  $\mu_B \cdot n_B$  — вклады компонентов  $A$  и  $B$  соответственно в суммарную энергию Гиббса бинарной системы.

Общее выражение энергии Гиббса многокомпонентной ( $k$ -компонентной) системы можно представить следующим образом:

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (3.74)$$

В этом выражении  $\mu_i$  — химические потенциалы компонентов  $i = 1, 2, \dots, k$  в многокомпонентной системе. Они являются функциями  $p$ ,  $T$  и состава системы. Величины  $\mu_i \cdot n_i$  характеризуют вклад компонента  $i$  в суммарную энергию Гиббса многокомпонентной системы.

Соотношение (3.74) показывает, что для полного определения состояния многокомпонентной системы нужно знать ее состав и значения химических потенциалов всех компонентов. Если же известна зависимость  $\mu_i$  от состава системы, температуры и давления, то можно провести общее исследование термодинамических свойств системы в широких пределах изменения ее параметров состояния.

В случае однокомпонентной системы соотношение (3.74) запишется в виде  $G = \mu n$ , откуда следует, что *химический потенциал чистого вещества равен мольной энергии Гиббса* этого вещества  $G_m$ :

$$\mu = G/n = G_m, \quad (3.75)$$

где  $G_m$  — мольная энергия Гиббса индивидуального вещества (свойство системы, относящееся к одному молю вещества, обозначается индексом  $m$ ).

Согласно (3.74) полный дифференциал энергии Гиббса при постоянных температуре и давлении многокомпонентной системы может быть выражен в виде

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i + \sum_{i=1}^k n_i \cdot d\mu_i. \quad (3.76)$$

Вычитая из (3.76) соотношение (3.61) получим уравнение, впервые найденное Гиббсом:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i \cdot d\mu_i = 0. \quad (3.77)$$

которое широко используется при изучении многокомпонентных систем. Из уравнения (3.77) следует, что при постоянных температуре и давлении в системе химические потенциалы ее компонентов удовлетворяют уравнению Гиббса–Дюгема:

$$\sum_{i=1}^k n_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (p, T = const). \quad (3.78)$$

Из уравнения Гиббса–Дюгема следует, что парциальные мольные величины разных компонентов системы не могут изменяться независимо друг от друга (см. рис. 3.4). Так, например, если парциальный мольный объем этанола  $V_{(C_2H_5OH),m}$  возрастает по мере роста мольной доли этанола в смеси, то парциальный мольный объем воды  $V_{(H_2O),m}$  уменьшается.

Нахождение химических потенциалов парциальных величин компонентов многокомпонентных систем и изучение их зависимости от параметров состояния и состава системы является главной задачей теории многокомпонентных систем — самого обширного раздела химической термодинамики. Наиболее полно и точно решение этой задачи в современной химической термодинамике разработано для бинарных систем.

Рассмотрим бинарный раствор, содержащий  $n_A$  молей  $A$  и  $n_B$  молей  $B$ . Общее количество запишем как  $n = n_A + n_B$ , а мольные доли —  $x_A = n_A/n$  и  $x_B = n_B/n$ . Определим среднюю мольную энергию Гиббса бинарной системы при разных мольных отношениях  $A$  и  $B$  как  $G_m = G/n$ . Парциальными мольными свойствами будут

$$G_{A,m} = (\partial G / \partial n_A)_{n_B} \quad \text{и} \quad G_{B,m} = (\partial G / \partial n_B)_{n_A}.$$

Построим график зависимости  $G_m$  от  $x_B$  и при выбранном значении  $x_B$  проведем касательную к экспериментальной кривой с наклоном  $(dG_m/dx_B)$ . Эта линия пересекает ось  $x_B = 0$  в точке  $G_{A,m}(\mu_A)$ , а отрезок, отсекаемый от оси  $x_B = 1$ , даст величину  $G_{B,m}(\mu_B)$  при выбранном составе (рис. 3.5).

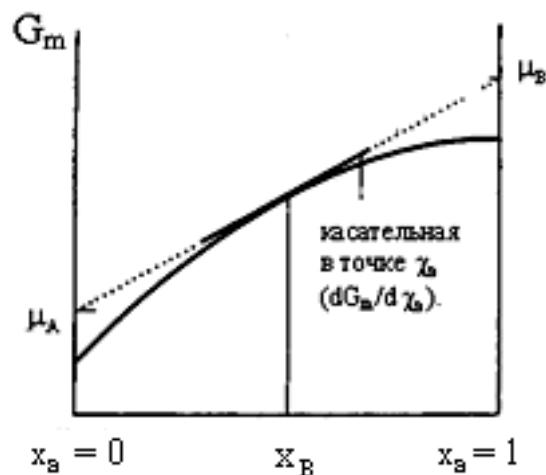


Рис. 3.5. Экстраполяция, необходимая для нахождения парциальных мольных величин  $G_{A,m}(\mu_A)$  и  $G_{B,m}(\mu_B)$  при составе  $x_B$ .  $dG_m/dx_B$  представляет собой отношение малого изменения  $G$  к малому изменению  $x_B$  при условии постоянства  $p$ ,  $T$  и концентрации остальных компонентов

Изучение более сложных многокомпонентных систем по сравнению с бинарными системами связано с большими экспериментальными и математическими трудностями.

### ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

#### Тема «Энтропия. Термодинамические потенциалы»

**1. Укажите соответствие между термодинамическими потенциалами. Функциями каких переменных системы они являются?**

- |                         |                |
|-------------------------|----------------|
| 1) энтропия;            | а) $P$ и $T$ ; |
| 2) энтальпия;           | б) $U$ и $V$ ; |
| 3) внутренняя энергия;  | в) $P$ и $S$ ; |
| 4) энергия Гиббса;      | г) $V$ и $T$ ; |
| 5) энергия Гельмгольца; | д) $V$ и $S$ . |

**2. Изменение какой из величин служит критерием самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса?**

- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| а) энергии Гиббса;      | г) энтальпии;          |
| б) энтропии;            | д) внутренней энергии. |
| в) энергии Гельмгольца; |                        |

**3. Критерием самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе является:**

- а)  $\Delta S < 0$ ;   б)  $\Delta A < 0$ ;   в)  $\Delta U < 0$ ;   г)  $\Delta H < 0$ ;   д)  $\Delta S > 0$ .

**4. Укажите уравнение Гельмгольца в частных производных:**

- |   |   |
|---|---|
| а) $dF = (\partial U/\partial T)_v \cdot dT + (\partial F/\partial V)_T \cdot dV$ ; | в) $dF = (\partial F/\partial T)_v \cdot dT + (\partial F/\partial V)_T \cdot dV$ ; |
| б) $dG = (\partial U/\partial T)_p \cdot dT + (\partial F/\partial V)_T \cdot dV$ ; | г) $(\partial \ln K_c/\partial T)_v = \Delta H/RT$ .                                |

**5. Каким уравнением связана энергия Гиббса химической реакции с изменением энтропии этой реакции?**

- а)  $\Delta G = T\Delta S - \Delta H$ ;                      в)  $\Delta G = \Delta U + T\Delta S$ ;  
б)  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ ;                      г)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

**6. Если для реакции  $2A \rightarrow B$   $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то в каком из случаев реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении?**

- а)  $\Delta H < T\Delta S$ ;                      в)  $\Delta H = T\Delta S$ ;  
б)  $\Delta H > T\Delta S$ ;                      г)  $\Delta H > \Delta S$ .

**7. Полный дифференциал энергии Гиббса ( $dG$ ) индивидуального вещества имеет вид:**

- а)  $TdS + VdP$ ;                      в)  $VdP - SdT$ ;  
б)  $TdS - PdV$ ;                      г)  $-PdV - SdT$ .

**8. Частные производные энергии Гиббса:**

- а)  $(\partial F/\partial T)_V = -S$ ;                      в)  $(\partial F/\partial V)_T = -p$ ;  
б)  $(\partial G/\partial p)_T = V$ ;                      г)  $(\partial G/\partial T)_p = -S$ .

**9. Анализ частных производных энергии Гиббса по давлению и температуре  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$  и  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$  позволяет сделать вывод, что:**

а) при увеличении давления в системе энергия Гиббса увеличивается на  $V$  единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы уменьшается на  $S$  единиц;

б) при снижении давления в системе энергия Гиббса увеличивается на  $V$  единиц, а при снижении температуры работоспособность системы увеличивается на  $S$  единиц;

в) при увеличении давления в системе энергия Гиббса снижается на  $V$  единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы увеличивается на  $S$  единиц.

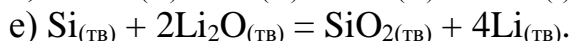
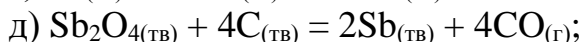
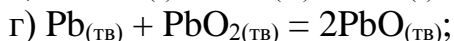
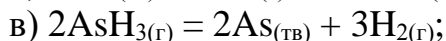
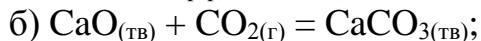
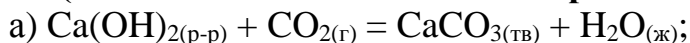
**10. Анализ частных производных энергии Гельмгольца по объему и температуре  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$  и  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$  позволяет сделать вывод, что:**

а) при увеличении объема системы ее работоспособность снижается на  $p$  единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы уменьшается на  $S$  единиц;

б) при уменьшении объема системы ее работоспособность уменьшается на  $V$  единиц, а при снижении температуры работоспособность системы увеличивается на  $S$  единиц;

в) при увеличении объема системы ее работоспособность увеличивается на  $p$  единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы увеличивается на  $S$  единиц.

**11. Укажите химические реакции, для которых стандартное изменение энергии Гиббса больше стандартного изменения энергии Гельмгольца (изменением объема конденсированных фаз пренебречь):**



**12. Изменение энергии Гиббса при изотермическом расширении 1 моль идеального двухатомного газа в интервале объемов  $V_1$ – $V_2$  при температуре  $T$  равно:**

а)  $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ;    б)  $RT \frac{V_2}{V_1}$ ;    в)  $-RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ;    г)  $\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$ .

**13. При температуре 1000 К  $\Delta G(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 402,1$  кДж/моль, а  $\Delta G(\text{C}_2\text{H}_4) = 114,1$  кДж/моль. Реакция  $\text{C}_6\text{H}_{12} = 3\text{C}_2\text{H}_4$  при данной температуре пойдет:**

а) прямо;                      в) будет в равновесии;

б) обратно;                    г) не возможна.

**14. Определить изменение энергии Гиббса реакции  $2\text{A}_{(\text{r})} \rightarrow \text{B}_{(\text{r})}$  и направление этой реакции при 298К, если стандартные энергии Гиббса образования вещества А и В соответственно равны  $-100$  кДж/моль и  $-220$  кДж/моль:**

а)  $+20$  кДж/моль, прямое направление;

б)  $-120$  кДж/моль, прямое направление;

в)  $-20$  кДж/моль, прямое направление;

г)  $-20$  кДж/моль, обратное направление.

**15. В каком направлении при стандартных условиях возможно протекание реакции  $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ , если стандартные энергии Гиббса образования для  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  соответственно равны  $-300$  кДж/моль и  $-370$  кДж/моль?**

а) обратное направление;

б) наступило состояние равновесия;

в) прямое направление;

г)  $\Delta G < 0$ , поэтому данная реакция невозможна.

16. Для реакции  $A_{(г)} + B_{(тв)} = 2D_{(г)} - Q$  изменение стандартной энтальпии  $\Delta H^0 = 40$  кДж/моль, а изменение энтропии  $\Delta S^0 = 80$  Дж/К·моль. Используя расчетное уравнение  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , определить температуру, при которой наступит состояние термодинамического равновесия (принять, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции от температуры не зависят):

- а) 500 °С;    б) 227 К;    в) 2 °С;    г) 500 К.

17. Для данной экзотермической реакции  $A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)} + 2D_{(г)} + Q$  определить изменение энтропии реакции (больше или меньше нуля) и направление реакции:

- а)  $\Delta S > 0$ , прямое направление;  
б)  $\Delta S > 0$ , обратное направление;  
в)  $\Delta S < 0$ , обратное направление;  
г)  $\Delta S < 0$ , прямое направление.

18. Установите соответствие. Каждому элементу левого столбца выберите соответствующий элемент правого столбца:

- |                             |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1) $dS \geq \delta Q/T$ ;   | а) I закон термодинамики;          |
| 2) $\Delta U = Q - A$ ;     | б) коэффициент полезного действия; |
| 3) $\eta = (T_1 - T_2)/T$ ; | в) II закон термодинамики.         |

19. При изотермическом сжатии 3 моль идеального газа при температуре  $T$  давление увеличилось в 10 раз. Изменение энергии Гиббса газа в этом процессе можно выразить формулой  $nRT$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Определите число  $n$ , округлив его до ближайшего целого:

- а) 7;    б) -7;    в) 3;    г) -3.

## ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

*Термодинамические характеристики состояния химического равновесия. Константа химического равновесия и способы ее выражения. Уравнение изотермы химической реакции. Уравнение изобары и изохоры химической реакции, следствия, вытекающие из этих уравнений. Константа химического равновесия и принцип Ле-Шателье–Брауна. Расчет констант химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин.*

### 4.1 ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

**Химические процессы** — это процессы, в которых изменяется химическая природа веществ, входящих в систему.

В теоретической химии в качестве наиболее существенных выделяют три аспекта химического процесса:

– *стехиометрический*, устанавливающий закономерности в изменениях качественного и количественного химического состава системы, обусловленных химическими превращениями;

– *энергетический*, рассматривающий закономерности в изменениях энергетических характеристик системы в ходе химического процесса, в том числе закономерности, определяющие положение химического равновесия и направление самопроизвольных химических превращений;

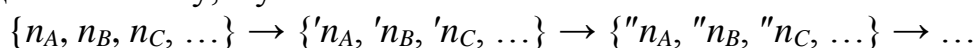
– *кинетический*, описывающий изменения химического состава и других характеристик системы во времени.

Таким образом, описание и объяснение химического процесса можно проводить на трех различных уровнях. Этим уровням соответствуют три совокупности понятий и три способа рассуждения, которые представляют различные точки зрения на единое явление — химический процесс.

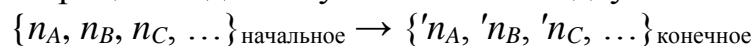
#### 4.1.1 Стехиометрия химического процесса.

На стехиометрическом уровне в качестве характеристики химической системы рассматривается только ее *состав* (элементный или химический), тогда как все остальные свойства системы (физические константы, энергетические параметры, фазовое строение системы и т. д.) не принимаются во внимание.

Химический процесс можно рассматривать как определенную последовательность состояний системы. В качестве характеристики этих состояний, отличающей их друг от друга, в рамках стехиометрического подхода рассматривается *химический состав*, задаваемый в виде списка веществ, входящих в систему, с указанием их количеств:



Среди всех состояний, входящих в указанную последовательность, можно выделить два специфических — *начальное* и *конечное*. В этом случае химический процесс задается указанием этих двух состояний:



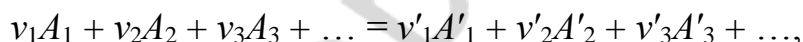
и может рассматриваться как дискретный скачок из одного устойчивого состояния в другое.

Для химических процессов справедливы фундаментальные законы сохранения массы, энергии и электрического заряда.

Любой химический процесс — это совокупность химических реакций. Например, превращение вина в уксус — это химический процесс; в нем можно выделить химические реакции: превращение этанола в ацетальдегид, ацетальдегида — в уксусную кислоту. Вместе с тем, химическая реакция — это составная часть химического процесса.

Таким образом, в общем случае химический процесс включает в себя несколько химических реакций. Тем не менее, в определенных условиях можно осуществить химический процесс, представляющий собой одну химическую реакцию.

Для любой реакции молярные отношения реагентов и образовавшихся продуктов выражаются небольшими целыми числами, которые называются *стехиометрическими коэффициентами* ( $\nu$ ) химической реакции. В общем случае имеем



где  $A_i$  — формулы реагентов,  $A'_i$  — формулы продуктов,  $\nu_i$  и  $\nu'_i$  — стехиометрические коэффициенты.

Иногда все вещества записываются с одной (правой) стороны равенства. Тогда в левой части уравнения стоит нуль, а стехиометрическим коэффициентам *реагентов* приписываются отрицательные значения:

$$0 = \sum \nu_i A_i.$$

*Степень превращения.* В ходе химического процесса количества веществ-реагентов непрерывно уменьшаются, а количества веществ-продуктов непрерывно увеличиваются. Следовательно, между начальным и конечным состояниями существует непрерывная последовательность промежуточных состояний, отличающихся друг от друга количественными пропорциями веществ, входящих в систему.

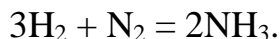
Каждое промежуточное состояние можно охарактеризовать не только абсолютными количествами химических веществ (числами молей  $n_i$ ), но и *степенями превращения* ( $\alpha_i$ ) каждого вещества-участника реакции:

$$\alpha_i = (n_i^0 - n_i) / n_i^0 = 1 - (n_i / n_i^0), \quad (4.1)$$

где  $n_i^0$  — начальное количества вещества в реакционной системе;  $n_i$  — остаточное количество вещества  $i$  в данный момент времени.



Степени превращения различных реагентов в одном и том же промежуточном состоянии будут различными. Рассмотрим для примера реакцию синтеза аммиака:



Пусть в начальный момент времени система содержит 1 моль азота и 5 молей водорода. Пусть в промежуточном состоянии  $n_{\text{H}_2} = 4,1$  моль,  $n_{\text{N}_2} = 0,7$ . Тогда получим:

$$\alpha_{\text{H}_2} = (5 - 4,1)/5 = 0,18 \text{ и } \alpha_{\text{N}_2} = (1 - 0,7)/1 = 0,30.$$

*Химическая переменная.* Рассмотрение сложных систем, в которых могут протекать различные химические превращения, сопровождающиеся изменением состава системы, требует введения новых переменных, характеризующих эти изменения. Учитывая, что химические превращения такого типа протекают во времени и, следовательно, в каждый данный момент система характеризуется определенным набором концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции, целесообразно дать количественные критерии изменения состава системы в зависимости от времени течения процесса, характеризующие степень его завершенности.

В качестве меры, определяющей, какая доля исходных веществ прореагировала, был введен параметр  $\chi$  (кси), изменяющийся от 0 до 1. Его называют *химической переменной*, или координатой реакции, или числом пробегов реакции, или степенью продвижения реакции.

Известно, что изменение количеств реагирующих веществ (в молях) пропорционально стехиометрическим коэффициентам реакции. Предположим, что в ходе реакции синтеза аммиака количество молей азота изменилось на величину 0,1. Тогда изменения количеств всех остальных веществ, входящих в стехиометрическое уравнение, однозначно определены:

$$\Delta n(\text{H}_2) : \Delta n(\text{N}_2) : \Delta n(\text{NH}_3) = 3 : 1 : 2$$

и, очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{3} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{2}; \quad \frac{0,3}{3} = \frac{0,1}{1} = \frac{0,2}{2} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = 0,1 = \chi, \quad (4.2)$$

где  $\Delta n_i$  – количество прореагировавшего вещества  $i$ ,  $\Delta n_i/\nu_i = \chi$  — химическая переменная.

Таким образом, значение химической переменной одинаково для всех химических веществ, участвующих в данной реакции (для одного и того же состояния), представляет собой отношение количества прореагировавшего или образовавшегося вещества к его стехиометрическому коэффициенту. Эта величина служит количественной мерой *глубины протекания* химической реакции, а при знании начального состояния — и ее степени завершенности, так как позволяет рассчитывать количества реагентов и продуктов для любого промежуточного состояния реакции по формулам:

$$n_i = n_i^0 - \nu_i \chi_{(\text{реагенты})} \quad \text{и} \quad n_j = n_j^0 + \nu_j \chi_{(\text{продукты})}, \quad (4.3)$$

где  $i$  нумерует реагенты, индекс  $j$  — продукты реакции;  $n_i^0$  — число молей  $i$ -того вещества в нулевой момент времени, когда химическая переменная  $\chi$  равна нулю.

Начальное состояние, таким образом, определяется соотношением  $\chi = 0$ , т. е. когда в реакционной системе присутствуют только исходные вещества. Состоянию  $\chi = 1$ , т. е. когда в системе присутствуют только продукты реакции, соответствует превращение стехиометрической смеси реагентов в продукты реакции, т. е. превращение  $\nu_1$  и  $\nu_2$  молей  $A_1$  и  $A_2$  в  $\nu'_1$  и  $\nu'_2$  молей  $A'_1$  и  $A'_2$ . Если система перешла из состояния  $\chi = 0$  в состояние  $\chi = 1$ , говорят, что прошел один пробег реакции.

В рамках стехиометрической модели каждое состояние системы может быть однозначно охарактеризовано химическим составом. Пусть в начальном состоянии система содержала 3 моля водорода и 1 моль азота. Тогда максимально достижимое (с точки зрения стехиометрии) значение химической переменной будет равно единице, и система в конечном состоянии будет содержать 2 моля аммиака. Для каждого промежуточного состояния химический состав можно рассчитать по формуле  $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \chi$ :

$$n(\text{H}_2) = 3 - 3\chi; \quad n(\text{N}_2) = 1 - \chi; \quad n(\text{NH}_3) = 0 + 2\chi = 2\chi,$$

т. е. каждое промежуточное состояние химической реакции однозначно задается одним числом — значением химической переменной.

Таким образом, если в системе протекает только одна реакция, то переменные  $n_1, n_2, \dots$  можно заменить переменной  $\chi$ . При заданных  $n_1^0, n_2^0, \dots$  термодинамическое состояние системы определяется, таким образом, двумя физическими переменными (например,  $p$  и  $T$ ) и одной химической переменной  $\chi$ .

#### 4.1.2. Энергетика химического процесса.

В рамках термодинамики каждое промежуточное состояние химической системы может быть охарактеризовано не только составом, но и *энергетическими параметрами*, например, энергией Гиббса.

Использование химической переменной позволяет сократить число независимых переменных, описывающих состояние системы, компоненты которой участвуют в химической реакции. Так, если в системе происходит одна реакция, то для описания ее состояния достаточно трех независимых переменных, например, температуры  $T$ , давления  $p$  и химической переменной  $\chi$ , т. е.  $G = f(p, T, \chi)$ , тогда как согласно классическому методу Гиббса независимыми переменными являются  $T, p$  и числа молей всех участвующих в реакции веществ  $G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$ .

Напомним, что характер зависимости энергии Гиббса от температуры и давления определяется непосредственно значениями соответствующих производных, которые даются выражениями (3.47) и (3.48):

$$(\partial G/\partial T)_{p, \text{состав}} = -S \text{ и } (\partial G/\partial p)_{T, \text{состав}} = V.$$

Из этих выражений следует, что энергия Гиббса с ростом температуры убывает, причем мерой убыли её при нагревании служит *энтропия* при постоянстве давления и состава системы. Увеличение давления приводит к увеличению энергии Гиббса, причем мерой её возрастания является *объем* при постоянстве температуры и состава системы. Таким образом, функция  $G = f(T)$  является убывающей, а  $G = f(p)$  — возрастающей.

Энергия Гиббса зависит не только от температуры, давления, но и от состава системы и эту концентрационную зависимость энергии Гиббса гомогенной реакционной системы можно выразить в виде функции химической переменной:  $G = f(\chi)$ . График зависимости  $G = f(\chi)$  представлен на рис. 4.1.

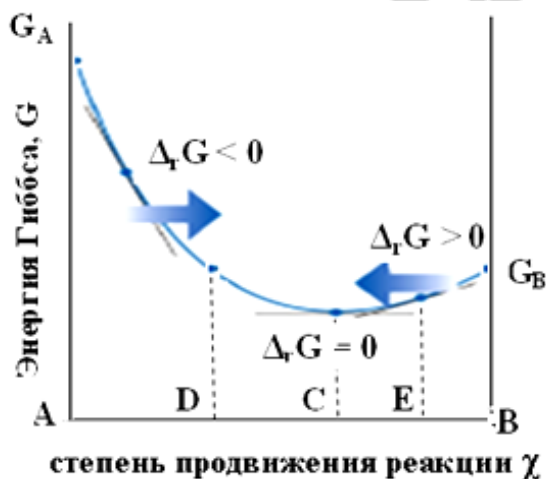


Рис. 4.1. График зависимости энергии Гиббса от химической переменной реакции  $A \rightleftharpoons B$

Кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса касается ординаты A в точке, отвечающей значению G для чистого компонента A (в системе присутствует только исходное вещество A) при данных значениях давления и температуры. Аналогично, кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса касается ординаты B в точке, отвечающей значению G для чистого компонента B (в системе присутствует только продукт реакции B). Точка C отвечает равновесному состоянию реакционной системы, при котором G достигает своего минимального значения

$$G_{\min} (\Delta_r G = 0).$$

Реакция в любой смеси исходных веществ и продуктов реакции (например, в точке D или E), отличающейся от равновесной, сопровождается убылью энергии Гиббса ( $\Delta_r G < 0$ ).

Реальный химический процесс всегда протекает так, что энергия Гиббса  $\Delta_r G$  изменяется по кривой в направлении к ее минимуму. При этом в зависимости от исходного состава смеси это изменение идет по правой или левой (по отношению к экстремуму) части кривой. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начат процесс.

Чем больше величина  $G_B$  отличается от  $G_A$ , тем ближе к одной из границ диаграммы положение равновесия. Чем больше сближаются величины  $G_A$  и  $G_B$ , тем ближе положение равновесия к середине диаграммы.

В каждой точке графика можно определить степень наклона (крутизны) кривой. Тангенс угла наклона касательной к кривой концентрационной зависимости энергии Гиббса определяется как взятая с обратным знаком частная производная энергии Гиббса  $G$  по  $\chi$  и называется *химическим сродством реакции*  $X$ :

$$(\partial G / \partial \chi)_{p,T} = -X, \text{ или } dG_{p,T} = -X d\chi. \quad (4.4)$$

Если смесь компонентов реакции (исходных веществ и продуктов реакции) имеет настолько большую массу, что неравновесные парциальные давления этих компонентов остаются постоянными при химическом превращении такого числа молей реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическому уравнению реакции, то в уравнении (4.4) можно заменить величину  $(\partial G / \partial \chi)_{p,T}$  равной ей величиной  $(\Delta_r G / \Delta \chi)_{p,T}$ . Положив  $\Delta \chi = 1$ , получим:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = (\partial G / \partial \chi)_{p,T} = -X. \quad (4.5)$$

Таким образом, химическое сродство  $X$ , характеризующее способность веществ взаимодействовать между собой с образованием новых, равно по абсолютной величине изменению энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G$ , но противоположно по знаку.

По мере протекания реакции химическое сродство уменьшается и становится равным нулю при достижении равновесного состояния.

При  $X > 0$  ( $\Delta G < 0$ ) реакция самопроизвольно протекает слева направо.

При  $X < 0$  ( $\Delta G > 0$ ) реакция самопроизвольно протекает справа налево.

В состоянии термодинамического равновесия  $X = 0$  ( $\Delta G = 0$ ).

Чтобы связать понятие химического сродства с какой-либо количественной характеристикой, определяющей интенсивность данного процесса, а также направление, в котором этот процесс должен протекать, нужен критерий, который мог бы служить мерой этого сродства.

В 1888 г. Вант-Гофф предложил за меру химического сродства, проявляемого в данной реакции, принимать максимальную полезную работу, иными словами, энергию Гиббса, выделяющуюся при данном процессе.

Более раннее предположение о том, что мерой химического сродства может служить тепловой эффект реакции (Томсон, 1853 г., Бертелло, 1867 г.) противоречит тому факту, что многие реакции самопроизвольно протека-

ют с поглощением теплоты (эндотермические). Это предположение противоречит также наличию обратимых реакций, при которых в зависимости от начального состава смеси процесс может протекать как в направлении экзотермической реакции, так и в обратном направлении эндотермической реакции.

Максимальная полезная работа  $A'_{\max}$  есть наибольшая работа, которую может дать химическая реакция, осуществляемая в условиях термодинамической обратимости. Согласно второму закону термодинамики, любой самопроизвольный процесс (в том числе и химический) идет в направлении, при котором система совершает максимальную работу, т. е. в направлении максимальной убыли энергии Гиббса. Иными словами, можно прийти к заключению о том, что *максимальная полезная работа химических реакций, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении, равна убыли энергии Гиббса при обратимом переходе первоначальной смеси к равновесному составу и принята в качестве количественной меры химического сродства.*

Принятие максимальной полезной работы за меру химического сродства обосновывается вторым законом термодинамики. Согласно этому закону все самопроизвольные процессы приближают систему, в которой они осуществляются, к состоянию равновесия, сопровождающегося увеличением энтропии и уменьшением термодинамических потенциалов, в частности  $\Delta G$ .

Это положение можно записать в виде уравнения:

$$G_1 - G_2 = X = A'_{\max}, \quad (4.6)$$

где  $G_1$  и  $G_2$  — энергия Гиббса химической системы в начальном и конечном состояниях,  $X$  — химическое сродство,  $A'_{\max}$  — максимальная полезная работа процесса.

Зная максимальную полезную работу процесса, можно определить направление течения химической реакции. Так, если  $A'_{\max} > 0$ , т. е. если сродство положительно, то  $\Delta G < 0$  и реакция пойдет в прямом направлении; если  $A'_{\max} = 0$ , то  $\Delta G = 0$  и система будет находиться в состоянии равновесия; если же  $A'_{\max} < 0$ , то  $\Delta G > 0$  и реакция пойдет в обратном направлении.

Максимальная полезная работа реакции достаточно полно характеризует химическое сродство, что объясняется следующим:

- а) она не зависит от пути протекания химической реакции, а зависит только от свойств веществ и начального и конечного состояний их;
- б) знак (плюс или минус) определяет направление реакций;
- в) при равновесии  $\Delta_r G$  минимально, т. е. самопроизвольные изменения в системе исключаются.

## 4.2 ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическое равновесие — конечный пункт движения любой химической системы (индивидуального вещества, смеси невзаимодействующих веществ или химически превращающихся веществ).

*Термодинамическим равновесием* называется такое состояние системы, термодинамические параметры которого (температура, давление, объем, концентрации) не изменяются во времени при постоянстве внешних условий. *Химическое равновесие* — частный случай термодинамического равновесия. При химическом равновесии *концентрации всех реагирующих веществ не изменяются во времени.*

Химические реакции не протекают так глубоко, чтобы реагенты полностью превратились в продукты. Во всех случаях реакция протекает до равновесия, при котором имеются как продукты, так и реагенты, и не наблюдается дальнейшей тенденции к изменению их концентраций. Иногда количество продуктов значительно превышает количество оставшихся реагентов в равновесной смеси, и *с практической точки зрения* реакция завершается. Такие реакции принято называть *кинетически необратимыми*. Во множестве важных случаев реакционная смесь при равновесии содержит значительные концентрации как реагентов, так и продуктов. Такие реакции называют *кинетически обратимыми*, т. е. они могут одновременно протекать в обоих направлениях — прямом и обратном. Концентрации реагентов и продуктов реакции в системе, достигшей состояния равновесия, называются *равновесными концентрациями*. В данной главе мы увидим, как можно использовать термодинамику для предсказаний равновесных концентраций в любых условиях реакции.

Естественным направлением всех самопроизвольных химических реакций является направление к минимуму химического потенциала. В этой главе мы используем эту идею как основу для рассмотрения химических превращений.

Состояние химического равновесия в общем случае определяется следующими признаками.

1. Если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется; достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса, так как химическое равновесие является *динамическим*, т. е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

2. Химическое равновесие является подвижным; если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она самопроизвольно *возвратится к равновесному состоянию.*

3. Система может приходиться к состоянию химического равновесия с двух противоположных сторон, т. е. вводя только исходные вещества, либо только продукты реакции.

4. Состояние химического равновесия при изобарно-изотермических условиях характеризуется минимальным значением  $G$  или соответствующим экстремальным значением другой характеристической функции при иных путях проведения процесса.

Поскольку химическое равновесие является частным случаем термодинамического равновесия, то к нему применимы все критерии равновесия, выраженные через термодинамические потенциалы.

Формально *химическим равновесием* называется такое состояние системы, при фиксированных *естественных переменных*, при которых её *термодинамический потенциал будет минимальным*.

Для четырех термодинамических потенциалов при изменении в системе любых других переменных, кроме естественных для данного потенциала, в состоянии равновесия:

- минимальна внутренняя энергия  $U$ , если  $S, V = const$ ,
- минимальна энтальпия, если  $S, p = const$ ,
- минимальна энергия Гельмгольца  $F$ , если  $V, T = const$ ,
- минимальна энергия Гиббса, если  $p, T = const$ .

С точки зрения практического использования последнее условие наиболее часто реализуется в реальных технологических процессах.

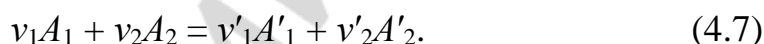
В соответствии с критерием термодинамического равновесия равновесное состояние должно характеризоваться минимально возможным в заданных условиях ( $p, T$ ) значением энергии Гиббса  $G_{равн.} = G_{min}$ . Для этого состояния химическое сродство  $X = 0$  ( $dG = 0$ ). Это означает, что из любого начального состояния, содержащего исходные вещества и продукты реакции,  $\chi_{нач.}^0 \neq \chi_{равн.}$  система будет двигаться к равновесному состоянию с  $\chi_{нач.}^0 = \chi_{равн.}$ , т. е. в системе будет самопроизвольно протекать реакция в строго определенном направлении. Зная начальное и равновесное значение химической переменной, мы легко сможем определить, в каком именно направлении будет протекать эта реакция.

Пусть для реакции синтеза аммиака  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  химическая переменная в состоянии равновесия  $\chi_{равн.} = 0,2$ . Если же приготовить начальную неравновесную смесь азота, водорода и аммиака со значением  $\chi_{нач.}^0 = 0,1$  (в начальной смеси мало аммиака и много азота и водорода), т. е.  $0 < \chi_{нач.}^0 < 0,2$ . Легко видеть, что в этом случае самопроизвольно будет протекать реакция слева направо и химическое сродство  $X > 0$  ( $dG < 0$ ). Та же реакция пойдет в обратном направлении — справа налево, если для начальной смеси газов  $\chi_{нач.}^0 = 0,5$  (в начальной смеси много аммиака и ма-

ло водорода и азота). В этом случае химическое сродство  $X < 0$  ( $dG > 0$ ). Если же приготовить начальную смесь, которой соответствует  $\chi_{\text{нач.}}^0 = \chi_{\text{равн.}} = 0,2$ , то никакой реакции не произойдет вообще, поскольку именно начальное состояние и является равновесным (для этого состояния  $X = 0$  или  $dG = 0$ ). При других внешних условиях ( $p$  и  $T$ ) положение равновесия будет другим, но также единственным.

Таким образом, можно заключить, что химическое сродство является *движущей силой* химического превращения. При этом направление самопроизвольного протекания химической реакции совпадает с направлением вектора химического сродства, а положение равновесия определяется условием  $X = 0$ .

Перейдем к рассмотрению практически важного вопроса. Как можно *теоретически* определить, какое именно из состояний химической системы будет равновесным? Эта проблема сводится к расчету равновесных значений химических переменных. Рассмотрим изменение энергии Гиббса в процессе реакции более подробно. Пусть в системе протекает реакция по уравнению:



Энергия Гиббса системы в ходе реакции будет уменьшаться, т. е. энергия Гиббса продуктов (конечного состояния системы) меньше энергии Гиббса реагентов (начального состояния системы):

$$\Delta_r G = G_{\text{прод.}} - G_{\text{реаг.}} < 0. \quad (4.8)$$

Величины  $G_{\text{прод.}} - G_{\text{реаг.}}$  могут быть представлены как суммы химических потенциалов каждого вещества  $\mu_i$ :

$$G_{\text{реаг.}} = v_1 \mu_{A_1} + v_2 \mu_{A_2}, \quad (4.9)$$

$$G_{\text{прод.}} = v'_1 \mu'_{A'_1} + v'_2 \mu'_{A'_2}. \quad (4.10)$$

Из уравнений (4.9) и (4.10) следует, что суммарная энергия Гиббса системы в общем виде выражается соотношением

$$G_{p,T} = v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots + v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i, \quad (4.11)$$

Из уравнения (4.11) видно, что величина  $v_i \mu_i$  характеризует вклад, который вносит каждое из веществ в суммарный термодинамический потенциал системы. Следует отметить, что в общем случае  $\mu_i \neq G_i^0$ , где  $G_i^0$  — энергия Гиббса одного моля чистого компонента (молярная энергия Гиббса). Равенство  $\mu_i = G_i^0$  может выполняться только в некоторых частных случаях (смеси идеальных газов, разные фазы одного вещества). В общем случае значение химического потенциала  $\mu_i$  зависит от состава системы, что связано с существованием взаимодействия между молекулами ве-



ществ, образующих систему. Химический потенциал характеризует систему независимо от того, идут в ней химические превращения или нет.

Нужно отметить, что равенства (4.9–4.11) справедливы в случае, когда  $\chi = 1$  (т. е. когда прореагировали вещества в количествах, равных их стехиометрическим коэффициентам:  $\Delta n_i = \nu_i$ ) и когда в процессе химической реакции состав системы остается постоянным (в условиях бесконечно большого количества всех компонентов, когда химический потенциал каждого компонента  $\mu_i$  остается постоянным). В этом случае изменение энергии Гиббса равно.

$$\Delta_r G = G_{\text{прод.}} - G_{\text{реак.}} = \sum \nu_i \mu_{i(\text{прод.})} - \sum \nu_i \mu_{i(\text{реак.})} \quad (4.12)$$

или

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i, \quad (4.13)$$

где  $\nu_i < 0$  — для реагентов,  $\nu_i > 0$  — для продуктов реакции.

Для химической реакции в нашем примере можно записать:

при  $\chi_{\text{нач.}}^0 < \chi_{\text{равн.}}$  реакция самопроизвольно протекает слева направо.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 > \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2, \quad \Delta_r G < 0; \quad (4.14)$$

при  $\chi_{\text{нач.}}^0 > \chi_{\text{равн.}}$  реакция самопроизвольно протекает справа налево

$$(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2) < (\nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2), \quad \Delta_r G > 0; \quad (4.15)$$

при  $\chi_{\text{нач.}}^0 = \chi_{\text{равн.}}$  реакционная система находится в состоянии равновесия

$$(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2) = (\nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2), \quad \Delta_r G = 0. \quad (4.16)$$

Последнее уравнение, записываемое в общем случае как

$$\sum_{\text{реагенты}} \nu_i \mu_i = \sum_{\text{продукты}} \nu'_i \mu'_i, \quad \text{или} \quad \sum \nu_i \mu_i + \sum \nu'_i \mu'_i = 0, \quad (4.17)$$

можно рассматривать как условие (критерий) химического равновесия.

Поскольку условием термодинамического равновесия является  $\Delta_r G = 0$ , то для состояния химического равновесия можно записать:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = 0, \quad (4.18)$$

где стехиометрические коэффициенты взяты с соответствующим знаком «-» для исходных веществ, «+» — для продуктов реакции.

Выражение (4.18) носит название уравнения Гиббса–Дюгема.

Таким образом, в состоянии равновесия для любой химической реакции сумма произведений химического потенциала всех участвующих в реакции веществ на их стехиометрический коэффициент равна нулю (условие химического равновесия).

Обращает на себя внимание различие в уравнениях Гиббса–Дюгема (3.79) и (4.18). Дело в том, что уравнение (3.79) связывает друг с другом

изменения химических потенциалов разных компонентов смеси в изобарно-изотермических процессах Уравнение же (4.18) относится исключительно к состоянию равновесия, т. е. к условиям *постоянства химических потенциалов* всех компонентов смеси при  $p, T = const$ .

Следует помнить, что химический потенциал зависит не только от концентрации данного компонента, но и от вида и концентрации других компонентов реакционной системы. Зная эту зависимость, из условия равновесия можно рассчитать равновесное значение химической переменной  $\chi_{\text{равн}}$  (или концентраций, парциальных давлений и т. д.). Только в простейшем случае — смеси идеальных газов (когда можно пренебречь физическими межмолекулярными взаимодействиями) —  $\mu_i$  не зависит от вида и концентрации других компонентов системы, а зависит только от концентрации рассматриваемого компонента.

Ранее было показано, что зависимость энергии Гиббса одного моля идеального газа от давления ( $T = const$ ) выражается уравнением (3.55):

$$G_T = G_T^0 + RT \ln p,$$

где  $G_T^0$  — мольная энергия Гиббса идеального газа в стандартных условиях при температуре  $T$ .

Поскольку мольная энергия Гиббса идеального газа и есть его химический потенциал, то зависимость химического потенциала  $\mu_i$   $i$ -го компонента от его концентрации в идеальной смеси можно выразить следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0) \quad (\text{для идеальных газовых смесей}) \quad (4.19)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(C_i/C^0) \quad (\text{для идеальных растворов}) \quad (4.20)$$

где  $\mu_i^0$  — химический потенциал вещества  $i$  в растворе (газовой смеси) с единичной концентрацией (парциальным давлением)  $i$ -го компонента;  $C_i$  и  $C^0$  — текущая и стандартная молярные концентрации;  $p_i$  и  $p^0$  — текущее и стандартное парциальное давление  $i$ -го компонента.

Символом  $\mu_i^0$  обозначены стандартные значения химического потенциала, характеризующее вещество, находящееся в стандартном состоянии (при  $C_i = C^0$  и при  $p_i$  и  $p^0$  соответственно). Для растворов в качестве стандартного обычно выбирают состояние с концентрацией  $C^0 = 1$  моль/л, а для газовых смесей — состояние с давлением  $p^0 = 1$  атм. Тогда

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln C \quad \text{и} \quad \mu_p = \mu_p^0 + RT \ln p, \quad (4.21)$$

где  $C$  — концентрация, моль/л,  $p$  — парциальное давление, атм.

Рассмотрим протекания газофазной реакции при условии, когда начальные парциальные давления всех компонентов  $p_i$  равны единице (в случае идеальных газов это будет, когда  $p_i = 1$  атм), причем начальные

количества веществ будут настолько велики (бесконечно большие), что их изменение в результате протекания 1 пробега химической реакции не скажется на изменении состава исходной смеси, т. е. на протяжении реакции парциальные давления всех компонентов останутся постоянными и равными 1.

Тогда  $\mu_i = \mu_i^0$ , так как  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ . В результате получим:

$$\Delta_r G^0 = \sum v_i \mu_i^0 \quad (4.22)$$

( $v_i > 0$  — для продуктов,  $v_i < 0$  — для исходных веществ).

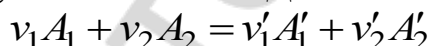
При равновесии будем иметь:

$$\Delta_r G^0 = \sum v_i \mu_i^0 = 0, \quad (4.23)$$

где  $\Delta_r G^0$  — стандартная энергия Гиббса реакции, т. е. стандартное изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции, протекающей при описанных выше стандартных условиях, причем не тогда, когда  $p_{\text{общ.}} = 1$  атм, а когда  $p_i$  всех участников реакции равны 1 атм и постоянны.

### 4.3 КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая для идеальных систем может быть выражена через равновесные концентрации  $C_i$ , парциальные давления  $p_i$  или мольные доли  $X_i$  реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_{A'_1}^{v'_1} \cdot C_{A'_2}^{v'_2}}{C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2}} \quad (4.24)$$

$$K_p = \frac{p_{A'_1}^{v'_1} \cdot p_{A'_2}^{v'_2}}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2}} \quad (4.25)$$

$$K_X = \frac{X_{A'_1}^{v'_1} \cdot X_{A'_2}^{v'_2}}{X_{A_1}^{v_1} \cdot X_{A_2}^{v_2}} \quad (4.26)$$

Приведенные выше соотношения (4.24–4.26) относятся только к идеальным системам. Для реальных систем используют фугитивности  $f$  и активности  $a$ , которые являются функциями давления  $p$  и концентрации  $C$  соответственно.

$$K_f = \frac{f_{A_1}^{v_1'} \cdot f_{A_2}^{v_2'}}{f_{A_1}^{v_1} \cdot f_{A_2}^{v_2}} \quad (4.27)$$

$$K_a = \frac{a_{A_1}^{v_1'} \cdot a_{A_2}^{v_2'}}{a_{A_1}^{v_1} \cdot a_{A_2}^{v_2}} \quad (4.28)$$

Таким образом, если газы нельзя рассматривать как идеальные, то тогда пользуются константой равновесия, выраженной через равновесные парциальные летучести (фугитивности)  $f_i$ , т. е.  $K_f$ . Здесь необходимо сделать некоторые пояснения.

В химической термодинамике для учета отклонений от идеальности используют своеобразный метод, в котором давление заменяют другой величиной  $f$ , называемой летучестью:  $f = \gamma \cdot p$ ;  $\gamma = f/p$  — коэффициент летучести (фугитивности) показывает насколько различаются давление и летучесть.

*Фугитивностью данного газа (или компонента газовой смеси) называется величина, которая совершенно так же связана с различными термодинамическими свойствами данного газа, как с этими свойствами в идеальных газах связано давление газа.* Для выражения соотношения между фугитивностью и свойствами данного газа в любом его состоянии в чистом виде или в газовой смеси достаточно в соотношения, выражающие зависимость этих свойств от давления идеального газа, подставить значения фугитивности вместо давления (для изотермических процессов).

Летучесть определяется соотношением:

$$dG_T = RT \cdot d \ln f. \quad (4.29)$$

Для идеального газа имели  $dG_T = RT \cdot d \ln p$ , т. е. формально вместо  $p$  подставили  $f$ . Выясним физический смысл летучести.

$$\text{Для реального газа } G_{\text{реальн.}} = G^{0'} + RT \ln f. \quad (4.30)$$

$$\text{Для идеального газа } G_{\text{идеальн.}} = G^0 + RT \ln p. \quad (4.31)$$

В этих соотношениях  $G^{0'}$  и  $G^0$  характеризуют значения термодинамических потенциалов при  $f = 1$  и  $p = 1 \text{ атм.}$  В общем случае  $G^{0'} \neq G^0$ . Но можно выбрать единичное давление столь малое, что  $G^{0'} = G^0$ . В этом случае при некотором давлении  $p$  летучесть будет равна  $f$ . Вычтем из  $G_{\text{реальн.}}$  величину  $G_{\text{идеальн.}}$ , получим

$$G_{\text{реальн.}} - G_{\text{идеальн.}} = RT \ln f/p = RT \ln \gamma, \quad (4.32)$$

где  $\gamma = f/p$  — коэффициент летучести, показывающий насколько различаются давление и летучесть. Разность  $G_{\text{реальн.}} - G_{\text{идеальн.}}$  характеризует работу, которую надо затратить против сил межмолекулярного взаимодействия, чтобы превратить реальный газ в идеальный.

Для реального газа отклонения от идеальности убывают при  $p \rightarrow 0$ . В состоянии сильного разрежения любой газ становится идеальным и для любого газа  $f/p \rightarrow 1$  при  $p \rightarrow 0$ .

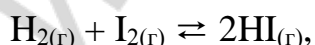
*Активностью данного газа (или компонента газовой смеси) называется такая величина, которая при подстановке ее вместо концентрации в соотношения, выражающие связь различных термодинамических свойств идеального газа с его концентрацией делает эти соотношения применимыми к данному газу (или компоненту газовой смеси).* Активность характеризует, таким образом, как бы активную концентрацию газа. Активность обычно обозначается через  $a$  и используется при изучении не только газообразного, но и других состояний вещества:

$$a = \gamma \cdot C; \gamma = a/C \text{ — коэффициент активности.} \quad (4.33)$$

Для реального газа (реального раствора) отклонения от идеальности убывают при  $C \rightarrow 0$ . В состоянии сильного разрежения (разбавления раствора) любой газ (любой раствор) становится идеальным, и для любого газа (раствора)  $a/C \rightarrow 1$  при  $C \rightarrow 0$ .

Все эти соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, фугитивности и активности компонентов в выражении констант равновесия  $K_p, K_C, K_x, K_f$  и  $K_a$  носят название *закона действия масс* (или *закона действующих масс*).\*

Закон действия масс имеет очень большое значение в учении о химических равновесиях. Он показывает, что соотношение между равновесными концентрациями, выражаемое константой равновесия, не зависит от того, какие из веществ, участвующих в данной реакции, применяются в качестве исходных и в каких относительных количествах они введены в реакцию. Так, при получении йодистого водорода по реакции



когда исходными веществами для получения начальной смеси служат водород и йод, реакция в начальный момент протекает только в направлении образования йодистого водорода, причём скорость её зависит от парциальных давлений водорода и йода в начальный момент. По мере течения реакции скорость прямой реакции уменьшается вследствие уменьшения концентрации водорода и йода; вместе с тем, образование йодистого водорода приводит к постепенному увеличению его парциального давления и возрастанию скорости обратной реакции. В результате скорости прямой и обратной реакций сравниваются между собой, и наступит состояние химического равновесия.

---

\* Это же название применяют и к выражению зависимости скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ.

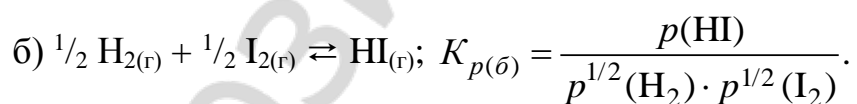
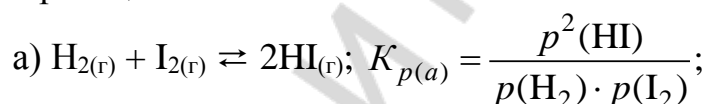
Тот же результат получается, если в качестве исходного вещества взять йодистый водород. В этом случае в начальный момент происходит только распад йодистого водорода на водород и йод. Но по мере уменьшения концентрации йодистого водорода скорость этого процесса уменьшается; одновременно вследствие накопления водорода и йода возрастает скорость реакции образования йодистого водорода.

В конце концов, скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, и достигается состояние равновесия. Так как в обоих случаях условием равновесия служит равенство скоростей прямой и обратной реакций, то из него вытекает одно и то же выражение константы равновесия:

$$K_p = \frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)}.$$

Все это не означает, что в данной реакции при любом относительном содержании компонентов в исходной смеси *состав* равновесной смеси газов при постоянной температуре должен быть одинаковым, а означает лишь, что *соотношение между равновесными парциальными давлениями компонентов, выражаемое константой равновесия  $K_p$ , постоянно*. Например, при получении йодистого водорода в зависимости от того, возьмем ли мы водород и йод в стехиометрических количествах (1:1) или возьмем тот или иной избыток водорода или йода, состав равновесной смеси будет различным (*при постоянном значении  $K_p$* ).

Важно отметить, что величина константы равновесия реакции зависит от формы записи уравнения данной реакции (от величины стехиометрических коэффициентов в уравнении данной реакции). Рассмотрим два уравнения реакции:



Видно, что  $K_{p(\text{б})} = \sqrt{K_{p(\text{а})}}$ .

#### 4.4 КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции, в которых вещества находятся в разных фазах, называют *гетерогенными реакциями*. В тех случаях, когда конденсированная фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности (реальный раствор) или через мольные доли (идеальный раствор). Газообразные реагенты будут представлены в константе равновесия парциальными давлениями (идеальные газы) или летучестями (реальные системы). Рассмотрим реакцию  $aA(\text{тв.}) + bB(\text{газ}) = cC(\text{тв.}) + dD(\text{газ})$ .

Согласно условию химического равновесия

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a p_B^b} = 0.$$

Отсюда следует, что

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a p_B^b} = -RT \ln K.$$

Если твердые вещества  $A$  и  $C$  не образуют растворов, их активности равны 1, поэтому

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{p_D^d}{p_B^b}.$$

Таким образом, в константу равновесия гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Однако следует иметь в виду, что величина этой константы определяется свойствами всех веществ, участвующих в реакции

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln K.$$

*Пример:* константы равновесия термической диссоциации  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$



записываются одинаково:  $K = p_{\text{CO}_2}$ , но величины их при одинаковой температуре различны, так как различны химические потенциалы  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ .

#### 4.5 ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выражение для константы равновесия для обратимой реакции может быть выведено из кинетических и термодинамических представлений.

##### 4.5.1. Кинетический вывод выражения для константы равновесия.

Рассмотрим процесс установления равновесия для элементарной (одностадийной) обратимой реакции (4.7), в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества  $A_1$  и  $A_2$ . Скорость прямой реакции  $V_1$  в этот момент времени максимальна, а скорость обратной реакции  $V_2$  равна нулю:

$$V_1 = k_1 C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2}, \quad (4.34)$$

$$V_2 = k_2 C_{A_1}^{v_1'} \cdot C_{A_2}^{v_2'}, \quad (4.35)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т. е. установится химическое равновесие.

Приняв, что  $V_1 = V_2$ , можно записать:

$$k_1 C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} = k_2 C_{A_1}^{v_1'} \cdot C_{A_2}^{v_2'}, \quad (4.36)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A_1}^{v_1'} \cdot C_{A_2}^{v_2'}}{C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2}} = K_C. \quad (4.37)$$

Таким образом, константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Приведенный выше вывод для константы равновесия исходит из положения о том, что скорость элементарной (одностадийной) реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Как известно, в общем случае показатели степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении реакции не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

#### 4.5.2. Термодинамический вывод выражения для константы равновесия.

Термодинамический вывод закона действия масс можно осуществить из уравнения Гиббса–Дюгема (4.18), если химические потенциалы выразить как функции парциальных давлений, концентраций и т. п. компонентов, участвующих в реакции. Соответствующие функции определяются уравнениями, вытекающими из уравнения (3.55)  $G_T = G_T^0 + RT \ln p$ . Так как мольная энергия Гиббса идеального газа и есть его химический потенциал, получим:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (4.38)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i, \quad (4.39)$$

если компоненты являются идеальными газами, или уравнениями

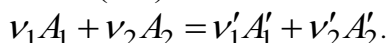
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad (4.40)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (4.41)$$

если компоненты — реальные газы.



Проанализируем химическое равновесие с помощью химических потенциалов на примере реакции (4.7):



Условием химического равновесия является равенство суммарных значений химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции:

$$\sum \nu_i \mu_{i(\text{исх.})} = \sum \nu'_j \mu'_{j(\text{прод.})} \quad (p, T = \text{const}) \quad (4.42)$$

Каждая из величин  $\mu_i$  зависит от концентрации  $i$ -того компонента. Если выразить эту зависимость в явной форме, из соотношения (4.42) получается одно из важнейших соотношений химической термодинамики — закон действующих масс.

Для идеальных жидких растворов химический потенциал каждого компонента в равновесии равен:

$$\mu_{i(\text{равн.})} = \mu_i^0 + RT \ln(C_i)_{\text{равн.}} \quad (4.43)$$

Тогда условие равновесия для реакции в соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема в целом будет иметь вид:

$$\begin{aligned} & \nu_1 \left[ \mu_1^0 + RT \ln(C_{A_1})_{\text{равн.}} \right] + \nu_2 \left[ \mu_2^0 + RT \ln(C_{A_2})_{\text{равн.}} \right] = \\ & = \nu'_1 \left[ \mu_1^{0'} + RT \ln(C'_{A'_1})_{\text{равн.}} \right] + \nu'_2 \left[ \mu_2^{0'} + RT \ln(C'_{A'_2})_{\text{равн.}} \right]. \end{aligned}$$

Сгруппировав члены, получим:

$$\begin{aligned} & - \left[ (\nu'_1 \mu_1^{0'} + \nu'_2 \mu_2^{0'}) - (\nu_1 \mu_1^0 + \nu_2 \mu_2^0) \right] = \\ & = RT \left\{ \left[ \nu'_1 \ln(C'_{A'_1})_{\text{равн.}} + \nu'_2 \ln(C'_{A'_2})_{\text{равн.}} \right] - \left[ \nu_1 \ln(C_{A_1})_{\text{равн.}} + \nu_2 \ln(C_{A_2})_{\text{равн.}} \right] \right\} \quad (4.44) \end{aligned}$$

Выражение слева знака равенства, в квадратных скобках, состоит из констант и поэтому само является константой; для нее принято обозначение  $\Delta_r G^0$ . Выражение справа, с учетом свойств логарифмов, можно преобразовать в более компактное:

$$-\Delta_r G^0 = RT \ln \left\{ \frac{\left[ (C'_{A'_1})_{\text{равн.}} \right]^{\nu'_1} \cdot \left[ (C'_{A'_2})_{\text{равн.}} \right]^{\nu'_2}}{\left[ (C_{A_1})_{\text{равн.}} \right]^{\nu_1} \cdot \left[ (C_{A_2})_{\text{равн.}} \right]^{\nu_2}} \right\} = RT \ln K_C, \quad (4.45)$$

или

$$\ln K_C = -\Delta_r G^0 / RT, \quad K_C = e^{-\Delta_r G^0 / RT} \quad (4.46)$$

Выражение в фигурных скобках, представляющее собой отношение произведения равновесных концентраций для продуктов (числитель) к такому же произведению для исходных концентраций (знаменатель), в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, называется *константой равновесия* реакции.

Повторив расчет для химических потенциалов типа  $\mu_p$ , получим полностью аналогичное выражение:

$$-\Delta_r G^0 = RT \ln \left\{ \frac{[(p'_{A_1})_{\text{равн.}}]^{v'_1} \cdot [(p'_{A_2})_{\text{равн.}}]^{v'_2}}{[(p_{A_1})_{\text{равн.}}]^{v_1} \cdot [(p_{A_2})_{\text{равн.}}]^{v_2}} \right\} = RT \ln K_p, \quad (4.47)$$

или

$$\ln K_p = -\Delta_r G^0 / RT, \quad K_p = e^{-\Delta_r G^0 / RT}. \quad (4.48)$$

Поскольку  $K_C$  выражается через относительные концентрации ( $C/C^0$ ), а  $K_p$  — через относительные давления ( $p/p^0$ ), то константа равновесия является безразмерной величиной.

Отметим, что величина  $K_C$  и  $K_p$ , рассчитанные для одной и той же реакции, численно не равны друг другу, так как относятся к разным стандартным состояниям.

Физический смысл константы равновесия определяется тем, что она является мерой глубины протекания реакции «слева направо». При  $K_C \gg 1$  в равновесной смеси преобладают продукты реакции, а при  $K_C \ll 1$  преобладают вещества, стоящие в левой части стехиометрического уравнения (исходные вещества).

#### 4.6 РАСЧЕТ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ С ПОМОЩЬЮ ТАБЛИЦ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Располагая таблицами термодинамических величин ( $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $\Delta_f G_{298}^0$  и т. д.), мы можем, не прибегая к эксперименту, рассчитать для реакции величину ( $\Delta_r G_{298}^0$ ) по известным формулам (см. глава 3, раздел 3.4) и константу равновесия по уравнению:

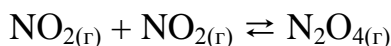
$$K = e^{-\Delta_r G^0 / RT}.$$

В свою очередь, зная константу равновесия, мы можем рассчитать и равновесные концентрации (или равновесные парциальные давления) всех реагентов и продуктов. Такие расчёты широко применяются в химической практике.

**Пример 1.** Рассчитайте константу равновесия для димеризации оксида азота (IV)  $\text{NO}_2$  при 25 °С.

*Решение:*

Запишем стехиометрическое уравнение реакции



Выражение константы равновесия для этой реакции имеет вид:

$$K_p = p(\text{N}_2\text{O}_4) / p^2(\text{NO}_2),$$

а изменение стандартной энергии Гиббса реакции

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\Delta_f G^0(\text{NO}_2).$$

Из термодинамических справочников следует, что

$$\Delta_f G^0(\text{NO}_2) = 51,84 \text{ кДж/моль}; \Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 104,2 \text{ кДж/моль}.$$

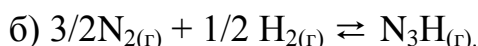
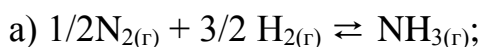
Для определения  $K_p$  используем уравнение  $K_p = e^{-\Delta_r G^0/RT}$ .

$$\text{Тогда } \Delta_r G^0 = 104,2 \text{ кДж/моль} - 2(51,84 \text{ кДж/моль}) = 0,52 \text{ кДж/моль}.$$

$$K_p = e^{(-0,52 \text{ кДж/моль})/[8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot (298\text{К})]} = e^{-0,21} = 0,81].$$

*Ответ:*  $K_p = 0,81$ .

**Пример 2.** Рассчитайте при 298 К константу равновесия для реакций:



$$\Delta_f G^0(\text{NH}_3) = -16,63 \text{ кДж/моль}; \Delta_f G^0(\text{N}_3\text{H}) = 328,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2) = 0; \Delta_f G^0(\text{N}_2) = 0.$$

*Решение:* Для синтеза аммиака [реакция (а) имеем]

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{NH}_3) - 1/2\Delta_f G^0(\text{N}_2) - 3/2\Delta_f G^0(\text{H}_2) = (-16,6 \text{ кДж/моль}) - 1/2(0 \text{ кДж/моль}) - 3/2(0 \text{ кДж/моль}) = -16,6 \text{ кДж/моль}.$$

$$\begin{aligned} \text{а) } K_p &= p(\text{NH}_3)/p^{1/2}(\text{N}_2) \cdot p^{3/2}(\text{H}_2) = \\ &= e \{ -(-16,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль})/8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298\text{К} \} = e^{6,70} = 812. \end{aligned}$$

Для синтеза  $\text{N}_3\text{H}$  [реакция (б)] имеем

**б)**

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{N}_3\text{H}) - 3/2\Delta_f G^0(\text{N}_2) - 1/2\Delta_f G^0(\text{H}_2) = 328,0 \text{ кДж/моль}.$$

$$\begin{aligned} K_p &= p(\text{N}_3\text{H})/p^{3/2}(\text{N}_2) \cdot p^{1/2}(\text{H}_2) = \\ &= e \{ -(328,0 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль})/8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К} \} = e^{-132} = 3,2 \cdot 10^{-58}. \end{aligned}$$

*Ответ:* а)  $K_p = 812$ ; б)  $K_p = 3,2 \cdot 10^{-58}$ .

**Пример 3.** Рассчитайте  $\Delta_r G^0$  и найдите  $K_p$  для реакции в газовой фазе при  $T = 298 \text{ К}$ :



$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -201,2 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 239,0 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{НСНО}) = -115,0 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{НСНО}) = 218,8 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) = 0 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

*Решение:*

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

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f \Delta H_{298}^0(\text{HCHO}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) - \Delta_f \Delta H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) =$$

$$= (-115,0 + 0) - (-201,2) = -115,0 + 201,2 = 86,2 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{HCHO}) + S_{298}^0(\text{H}_2) - S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) =$$

$$= 218,8 + 130,6 - 239,0 = 110,4 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r G^0 = 86200 \text{ Дж} - (298 \text{ К}) \cdot 110,4 \text{ Дж/К} = 53301 \text{ Дж.}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} = -\frac{53301}{8,314 \cdot 298} = -21,5$$

$$K_p = 4,54 \cdot 10^{-9}$$

Ответ:  $K_p = 4,54 \cdot 10^{-9}$ .

**Пример 4.** В состоянии равновесия системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  концентрация азота — 0,3 моль/л, водорода — 0,9 моль/л, аммиака — 0,4 моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

Решение:

$$K_c = \frac{0,4^2}{0,3 \cdot 0,9^3} = 0,7316;$$

$$C_{(\text{исх.})\text{N}_2} = 0,2 + 0,3 = 0,5 \text{ моль/л.}$$

$$C_{(\text{исх.})\text{H}_2} = 0,6 + 0,9 = 1,5 \text{ моль/л.}$$

Ответ:  $K_c = 0,7316$ ;  $C_{(\text{исх.})\text{N}_2} = 0,5 \text{ моль/л}$ ;  
 $C_{(\text{исх.})\text{H}_2} = 1,5 \text{ моль/л}$ .

**Пример 5.** Для реакции образования метанола  $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$  определить: 1) возможность протекания прямой реакции при стандартных условиях; 2) константу равновесия при стандартных условиях, если

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) = -105,6 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{CO}) = 198,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)};$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -192,4 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 227,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2) = 124,8 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Решение:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) =$$

$$= -192,4 \text{ кДж/моль} - (-105,6 \text{ кДж/моль}) = -86,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S^0(\text{CO}) - 2S^0(\text{H}_2) = 227,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} -$$

$$- 198,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} - 2 \cdot 124,8 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} = -220,6 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -86800 - 298 \cdot (-220,6) = -21061 \text{ Дж/моль.}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{R \cdot 298} = 8,5; \quad K_p = 4915.$$

*Ответ:*  $\Delta_r G^0 = -86,8$  кДж/моль, реакция является термодинамически возможной;  $K_p = 4915$ , равновесие этой реакции значительно смещено в сторону продуктов.

**Пример 6.** Константа равновесия реакции образования йодистого водорода  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2\text{HI}_{(\text{r})}$  при некоторой температуре равна  $K_C = 1$ . Определить составы в мольных процентах равновесных реакционных смесей получаемых из трех исходных смесей: 1) 3 л водорода и 3 л йода; 2) 5 л водорода и 2 л йода и 3) 2 л водорода и 5 л йода.

*Решение:*

1) Обозначая через  $x$  число литров образовавшегося йодистого водорода и зная, что на образование его должно израсходовать по  $x/2$  л водорода и йода, можно заключить, что водорода и йода при достижении равновесия останется по  $(3 - x/2)$  л каждого, так как объемы этих веществ пропорциональны их концентрациям, то константа равновесия представится выражением

$$K_C = \frac{x^2}{(3 - x/2)^2} = 1$$

Решая это уравнение относительно  $x$ , находим, что  $x = 2$ . Следовательно, равновесная смесь содержит в этом случае 2 л водорода, 2 л йода и 2 л йодистого водорода.

Таким образом, содержание каждого из трех веществ в состоянии равновесия в смеси равно 33,3 мол. %.

2) Рассуждая аналогичным путем, находим выражение константы равновесия для второго случая

$$K_C = \frac{x^2}{(5 - x/2) \cdot (2 - x/2)} = 1$$

При решении этого уравнения находим  $x = 2$ . Следовательно, равновесная смесь в этом случае содержит 4 л водорода, 1 л йода и 2 л йодистого водорода, т. е. содержание их (в мол. %) равно соответственно 57,1, 14,3 и 28,6.

3) Выражение константы равновесия в третьем случае подобно предыдущему, а отсюда  $x = 2$ . Следовательно, равновесная смесь содержит в этом случае 1 л водорода, 4 л йода и 2 л йодистого водорода, т. е. содержание их (в мол. %) равно соответственно 14,3, 57,1 и 28,6.

#### 4.7 УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Уравнение изотермы химической реакции устанавливает связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия.

Изменение энергии Гиббса системы, в которой протекает химическая реакция  $v_1A_1 + v_2A_2 = v'_1A'_1 + v'_2A'_2$  определяется уравнением:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1dn_1 + \mu_2dn_2 + \dots = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (4.49)$$

Следует отметить, что изменение количеств компонентов реакционной смеси  $dn_1, dn_2, \dots$  не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями, т. е. их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, взятых с соответствующим знаком (минус — для исходных веществ, плюс — для продуктов):

$$-\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \dots = -\frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots d\chi. \quad (4.50)$$

В общем виде имеем:

$$dn_i = v_i d\chi. \quad (4.51)$$

Подставив выражение (4.51)  $dn_i$  в уравнение (4.49), получим

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT - v_1\mu_{A_1} d\chi - v_2\mu_{A_2} d\chi + v'_1\mu'_{A'_1} d\chi + v'_2\mu'_{A'_2} d\chi \\ &= Vdp - SdT + \sum(v_i\mu_i) d\chi \end{aligned} \quad (4.52)$$

При  $p, T = const$  уравнение (4.52) принимает вид:

$$dG = \sum_i (v_i\mu_i) d\chi,$$

или

$$\Delta_r G = \left( \frac{dG}{d\chi} \right)_{p,T} = \sum v_i \mu_i. \quad (4.53)$$

Обычно  $\Delta$  означает разницу значений, здесь  $\Delta_r$  означает производную  $G$  по  $\chi$ .

Если смесь компонентов реакции с парциальными давлениями  $p_i$  имеет настолько большую массу, что изменения количеств компонентов на величину  $v_i$  практически не изменяет неравновесных парциальных давлений  $p_i$ , то в уравнении 4.53 можно заменить величину  $(dG/d\chi)_{p,T}$  равной величиной  $(\Delta_r G/\Delta\chi)_{p,T}$ . Положив  $\Delta\chi = 1$ , получим:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum_i v_i \mu_i.$$

Таким образом,  $\Delta_r G$  может быть интерпретирована как разница между химическими потенциалами продуктов и исходных веществ реакционной смеси с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Когда реакция протекает самопроизвольно при  $p$ ,  $T = \text{const}$ ,  $\Delta_r G < 0$  и, следовательно,  $\sum(v_i \mu_i) < 0$ , т. е. сумма химических потенциалов продуктов меньше суммы химических потенциалов исходных веществ.

Когда реакционная система находится в состоянии равновесия при  $p$ ,  $T = \text{const}$  для рассматриваемой реакции можно записать

$$v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 = v'_1 \mu'_1 + v'_2 \mu'_2.$$

Отсюда в общем случае условие равновесия для химической реакции записывается следующим образом:

$$\Delta_r G_{p,T} = \sum_i v_i \mu_i = 0, \quad (4.54)$$

где суммирование проводится по всем участникам реакции. Выражение (4.54) носит название *уравнение Гиббса–Дюгема*.

Из уравнения (4.54) следует, что в состоянии химического равновесия

$$\sum \mu_i (\text{исходные вещества}) = \sum \mu_i (\text{продукты}).$$

Для получения изотермы химической реакции необходимо выразить химический потенциал компонента через его парциальное давление или концентрацию.

Уравнения, связывающие химический потенциал  $i$ -го компонента с его парциальным давлением (концентрацией), имеют вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (4.55)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i. \quad (4.56)$$

Подставив уравнение (4.55) и (4.56) в уравнение (4.54) для состояния равновесия при  $p$ ,  $T = \text{const}$  получаем:

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln p_i = 0. \quad (4.57)$$

Для системы, находящейся в изохорно-изотермических условиях, аналогично получаем

$$\Delta_r F = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln C_i = 0. \quad (4.58)$$

В уравнениях (4.57) и (4.58)  $p_i$  и  $C_i$  — *равновесные парциальные давления и концентрации* соответственно.

Из уравнений (4.57) и (4.58) следует, что

$$RT \sum v_i \ln p_i = -\sum v_i \mu_i^0, \quad (4.59)$$

$$RT \sum v_i \ln C_i = -\sum v_i \mu_i^0, \quad (4.60)$$

Поскольку  $\sum v_i \mu_i = \text{const}$ , получаем:

$$\sum v_i \ln C_i = \frac{-\sum v_i \mu_i^0}{RT} = \text{const} \quad (4.61)$$

$$\sum v_i \ln p_i = \frac{-\sum v_i \mu_i^0}{RT} = \text{const} \quad (4.62)$$

Для обсуждаемой химической реакции



выражения (4.61) и (4.62) можно преобразовать к виду

$$\ln = \frac{C_1^{v'_1} \cdot C_2^{v'_2} \dots}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \dots} = \text{const} = \ln K_C \quad (4.63)$$

$$\ln = \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \dots} = \text{const} = \ln K_p \quad (4.64)$$

Потенцируя данные выражения, получаем, что в состоянии равновесия отношение произведения концентраций либо парциальных давлений продуктов реакции к произведению концентраций (давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре есть постоянная величина — константа равновесия.

При самопроизвольном протекании химической реакции изменение свободной энергии системы отлично от нуля ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta F < 0$ ). Таким образом, для самопроизвольного процесса можно записать:

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i = RT \sum v_i \ln p_i + \sum v_i \mu_i^0 \neq 0 \quad (4.65)$$

$$\Delta_r F = \sum v_i \mu_i = RT \sum v_i \ln C_i + \sum v_i \mu_i^0 \neq 0. \quad (4.66)$$

Поскольку, как следует из (4.61), (4.63)

$$\sum v_i \mu_i^0 = \Delta_r F^0 = -RT \ln K_C, \quad (4.67)$$

окончательно получаем уравнение, называемое *изотермой химической реакции* (изотермой Вант-Гоффа):

$$\Delta_r F = RT \sum v_i \ln C_i - RT \ln K_C = RT \ln \frac{C_1^{v'_1} \cdot C_2^{v'_2}}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2}}, \quad (4.68)$$

$$A_{\text{max}} = RT \ln K_C - RT \sum v_i \ln C_i = RT \ln K_C - RT \ln \frac{C_1^{v'_1} \cdot C_2^{v'_2}}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2}}, \quad (4.69)$$

где  $C_i$  — неравновесие концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Поскольку, как следует из (4.62) и (4.64)

$$\sum v_i \mu_i^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \quad (4.70)$$



для изобарно-изотермического процесса получим:

$$\Delta_r G = RT \sum v_i \ln p_i - RT \ln K_p = RT \ln \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} - RT \ln K_p, \quad (4.71)$$

или

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \sum v_i \ln p_i$$

$$A_{\max} = RT \ln K_C - RT \sum v_i \ln p_i = RT \ln K_p - RT \ln \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}}, \quad (4.72)$$

где  $p_i$  — неравновесные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.

Из уравнения (4.71) видно, что химическое сродство изменяется в зависимости от исходных (произвольных) неравновесных парциальных давлений (концентраций) реагентов и от температуры. Но если  $\Delta G = f(p, T, \chi)$ , то поскольку выбор стандартного состояния уже фиксирует давление и агрегатное состояние реагентов, *величина  $\Delta_r G^0$  зависит только от температуры*. Иначе говоря, для рассматриваемой при данной температуре реакции (т. е.  $T = \text{const}$ ) бесчисленным значениям  $\Delta_r G^0$  отвечает *единственное* значение  $\Delta G^0$ .

#### 4.8 СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА $\Delta_r G_T^0$ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА $\Delta_r G^0$ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

На рис. 4.2 приводится график изменения энергии Гиббса в зависимости от состава реагирующей химической системы. На графике указано изменение энергии Гиббса ( $A'_{\max} = -\Delta_r G$ ) при двух разных начальных составах реакционной смеси, отвечающих точкам  $A_1$  и  $A_2$ ; точка  $A_0$  отвечает равновесному составу реакционной смеси. Из графика следует, что чем ближе состав исходной реакционной смеси к равновесному составу, тем меньше максимальная полезная работа данной химической реакции. Наоборот, чем больше отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия, тем сильнее стремление системы к осуществлению самопроизвольного процесса, тем больше будет убыль энергии Гиббса реакционной системы ( $\Delta_r G$ ) и тем больше будет величина максимальной полезной работы.

Константа  $\Delta_r G^0$  называется *стандартной энергией Гиббса реакции*. Эта величина представляет собой изменение энергии Гиббса в *гипотетической реакции*, в ходе которой  $v_1$  молей вещества  $A_1$  и  $v_2$  молей вещества  $A_2$ , в стандартном состоянии каждое и не смешанные друг с другом (т. е. в чистом виде), полностью превращаются в  $v'_1$  молей вещества  $A'_1$  и  $v'_2$  молей вещества  $A'_2$ , которые после окончания реакции выделены в чистом виде

и приведены к стандартному состоянию каждое. Обычно в качестве стандартного состояния выбирают состояние при 1 атм и 298 К; это отмечается обозначением  $\Delta_r G_{298}^0$ . Таким образом, константа  $\Delta_r G_{298}^0$  ничего общего не имеет с реальным химическим процессом, она абстрагирована от процесса, но она связана с константой равновесия реального химического процесса.

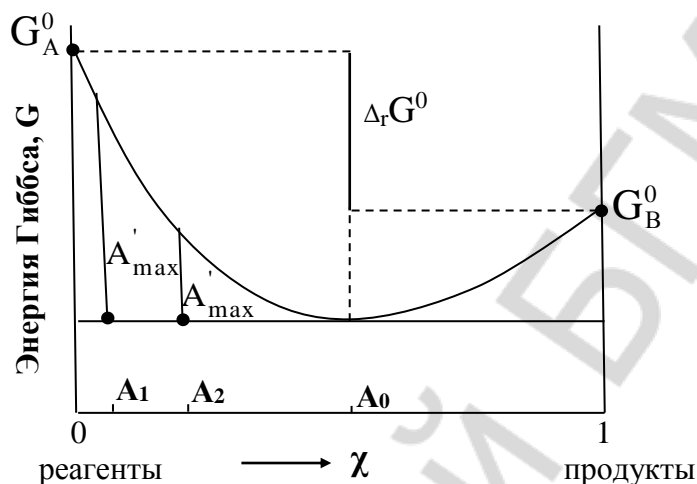


Рис. 4.2. Зависимость энергии Гиббса  $G$  от химической переменной  $\chi$  реакции  $A \rightleftharpoons B$

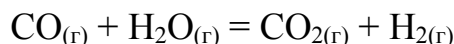
Для идеальной смеси газов химический потенциал  $\mu_i^0$  — мольная величина энергии Гиббса  $i$ -го компонента при давлении, равном единице. Отсюда видно, что стандартная энергия Гиббса химической реакции равна

$$\sum \nu_j \mu_j^0 - \sum \nu_i \mu_i^0 = G_2^0 - G_1^0 = -\Delta_r G_{298}^0 = A_{\max}^0 \quad (4.73)$$

и представляет собой максимальную стандартную полезную работу ( $A_{\max}^0$ ) превращения исходных веществ, взятых при стандартном давлении ( $p_i = 1$  атм) в продукты реакции также при стандартном давлении ( $p_j = 1$  атм).

Для химической реакции величина  $\Delta_r G_{298}^0$  отвечает условию, когда концентрации всех реагентов в течение всего процесса остаются неизменными и равными единице. Это условие подразумевает неизменный состав реакционной смеси, т. е. отвечает допущению, что количество всех веществ в реакционной смеси несоизмеримо больше количества прореагировавших и образовавшихся веществ по уравнению реакции, что и обеспечивает постоянство  $p_i(C_i)$  в течение всего процесса.

Так, для реакции



значение  $\Delta_r G_{298}^0 = -28,6$  кДж/моль означает следующее: если бы в бесконечно большом количестве смеси (сотни тысяч молей)  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , взятой при  $25^\circ\text{C}$ , в которой  $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 101,3$  кПа, т. е.  $p_{\text{общ.}} = 405$  кПа (все газы идеальные), прореагировало бы по одному молю

CO и H<sub>2</sub>O (т. е. реакция совершает один пробег), то в результате реакции энергия Гиббса уменьшилась бы на 28,6 кДж.

Так как для идеальных газов химический потенциал  $i$ -го компонента — мольное значение энергии Гиббса (стандартная энергия Гиббса образования одного моля вещества  $\Delta_f G^0$ ), то зная стехиометрические коэффициенты, можно рассчитать  $\Delta_r G^0$  для любой реакции по схеме:

$$\Delta_r G^0 = \sum [v'_j \Delta_f G^0(A'_j)] - \sum [v_i \Delta_f G^0(A_i)], \quad (4.74)$$

где  $A_i$  — исходные вещества,  $A'_j$  — продукты реакции.

Величины  $\Delta_f G^0$ , относящиеся к конкретным химическим веществам, называются *стандартными энергиями Гиббса образования* этих веществ. Каждая такая величина представляет собой стандартную энергию Гиббса для реакции образования одного моля данного химического вещества из простых веществ при стандартных условиях. В качестве таких стандартных условий были приняты парциальные давления (или летучести) и концентрации (или активности), равные единице для веществ, участвующих в реакции при постоянной температуре. Для простых веществ, находящихся в стандартных условиях, величины  $\Delta_f G^0_{298}$  принимаются равными нулю. Стандартные энергии Гиббса образования  $\Delta_f G^0_{298}$  для многих веществ известны и включены в термодинамические таблицы. Например, для HF<sub>(г)</sub>, HCl<sub>(г)</sub>, HBr<sub>(г)</sub> и HI<sub>(г)</sub> стандартные энергии Гиббса образования равны -270,7 кДж/моль, -95,3 кДж/моль, -53,2 кДж/моль и +1,3 кДж/моль соответственно. Эти величины служат количественной характеристикой химического сродства между простыми веществами (H<sub>2</sub> и F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> соответственно) в их обычном состоянии.

Из приведенных значений  $\Delta_f G^0_{298}$  следует, что наибольшим химическим сродством водород обладает по отношению к фтору, а наименьшим — к йоду.

Остановимся на двух важных обстоятельствах.

Во-первых, важно знать различие между  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r G^0$ . При данной температуре величина  $\Delta_r G^0$  *постоянна* для данной реакции. Величина же  $\Delta_r G$ , в отличие от  $\Delta_r G^0$ , постоянно изменяется (становится менее отрицательной) в ходе самопроизвольно протекающей реакции до тех пор, пока реакционная система не достигнет состояния равновесия ( $\Delta_r G = 0$ ).

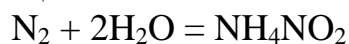
Во-вторых, часто неоправданно смешивают две разные величины —  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r G^0$  — и используют стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^0$  в качестве критерия самопроизвольности:  $\Delta_r G^0 < 0$ . Из сказанного выше ясно, что  $\Delta_r G^0$  в действительности определяет лишь значение константы равновесия:

если  $\Delta_r G^0 < 0$ , то  $K > 1$ ;

если  $\Delta_r G^0 = 0$ , то  $K = 1$ ;

если  $\Delta_r G^0 > 0$ , то  $K < 1$ .

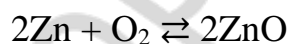
Если  $\Delta_r G^0$  положительно и имеет достаточно большое числовое значение ( $\Delta_r G^0 \gtrsim 40$  кДж), то константа равновесия настолько мала ( $K \leq 10^{-7}$ ), что равновесное значение  $\chi_{\text{равн}}$  приближается к нулю. В этом случае реакция из начального состояния практически не пойдет — количество продуктов при равновесии будет за пределами большинства аналитических методов. Например, для процесса



термодинамический анализ дает  $\Delta_r G_{298}^0 = 395,7$  кДж/моль. Эта величина делает бессмысленными попытки, например, подыскать подходящий катализатор для реакции или повысить давление, чтобы сместить равновесие. Положительная величина  $\Delta_r G_{298}^0$  столь велика, что для смещения равновесия потребовалось бы давление порядка  $10^{51}$  атм, практически неосуществимое.

Если же  $\Delta_r G^0 \lesssim -40$  кДж, то константа равновесия будет очень велика, так что равновесное значение  $\chi_{\text{равн}}$  приближается к единице. В этом случае из любого начального состояния реакция будет идти слева направо. Такие реакции называются *практически необратимыми*.

Так, для реакции окисления цинка  $\Delta_r G_{298}^0 = -318,2$  кДж/моль. Поэтому реакция окисления цинка практически необратима. Даже при понижении давления до  $10^{-5}$  атм, реакция



всё-таки протекает слева направо.

Если  $\Delta_r G_{298}^0$  невелико (порядка 40 кДж/моль по модулю), возможно, изменяя условие реакции, изменить и ее направление.

Таким образом, использовать стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^0$  в качестве критерия самопроизвольности можно только для реакций двух типов: практически не идущих и практически необратимых. Критерий будет выглядеть так:

если  $\Delta_r G^0 \gtrsim 40$  кДж, то реакция практически не пойдет;

если  $\Delta_r G^0 \lesssim -40$  кДж, то реакция практически необратима.

Иногда оказывается, что реакции, термодинамически вполне возможные, в действительности не протекают, так как высокая энергия активации и другие факторы («кинетические оковы») очень сильно тормозят процесс.

Отметим, что энергия Гиббса по определению равна  $G = H - TS$ . Тогда для изобарно-изотермических реакций изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G$  связано с изменением энтальпии и энтропии реакционной системы с помощью уравнения

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S.$$

Величина  $\Delta_r G$  была введена на основании аргументов о естественной тенденции энтропии Вселенной к увеличению при самопроизвольных процессах. Величина  $\Delta_r G$  концентрирует наше внимание на системе и позволяет не рассматривать в явной форме изменение энтропии окружающей среды.

Изменение энтропии окружения скрыто в члене  $\Delta_r H$ , так как, если энтальпия системы изменяется на  $\Delta_r H$ , то количество теплоты, перешедшее в окружающую среду при постоянном давлении, равно  $-\Delta H$ , и поэтому ее энтропия изменяется на величину  $-\Delta H/T$ .

Таким образом, чтобы определить, будет ли изменение энергии Гиббса отрицательным, нужно знать как энтальпию, так и энтропию реакции.

Сделаем некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических реакций, основывая на знаке величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

1. *Экзотермические реакции,  $\Delta H < 0$ .*

а) Если  $\Delta_r S > 0$ , то  $\Delta_r G$  всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если  $\Delta_r S < 0$ , реакция будет идти самопроизвольно при  $\Delta_r H > T\Delta_r S$  (низкие температуры).

2. *Эндотермические реакции,  $\Delta H > 0$ .*

а) Если  $\Delta_r S > 0$ , процесс будет самопроизвольным при  $\Delta_r H < T\Delta_r S$  (высокие температуры).

б) Если  $\Delta_r S < 0$ , то  $\Delta_r G$  всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Таким образом,  $\Delta_r H$  и  $T\Delta_r S$  одинаково важны при определении знака  $\Delta_r G$ , иногда они имеют противоположное влияние, а иногда усиливают друг друга. Вклад разупорядоченности системы делается более важным при повышении температуры, так как становится более важным член  $T\Delta_r S$ .

При противоположном влиянии на знак  $\Delta_r G$  и равенстве абсолютных величин  $\Delta_r H < T\Delta_r S$  реакционная система находится в состоянии равновесия, т. е.  $\Delta_r G = 0$ .

Иногда утверждают, что уравнение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  означает борьбу между тенденцией энергии системы к более низкому значению и тенденцией энтропии к более высокому значению. Это очень хороший способ запомнить выражение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , но по смыслу совершенно неверно. Дело в том, что *основанием для уменьшения функции Гиббса является исключительно тенденция перехода в состояние с большей энтропией*. Система самопроизвольно переходит в то или иное состояние лишь потому, что это соответствует увеличению энтропии Вселенной, а не потому, что она переходит в состояние с более низкой энергией.

Таким образом, в конечном итоге движущей силой реакции является стремление энтропии Вселенной к максимуму, который можно достичь максимизируя сумму энтропий системы и окружающей среды:  $\Delta S$  — изменение энтропии системы, а  $-\Delta H/T$  — изменение энтропии окружающей среды: суммарная энтропия стремится к максимуму.

Иллюстрацией важности функции Гиббса в определении направления самопроизвольного химического процесса является существование самопроизвольных эндотермических процессов. В этих процессах  $\Delta H > 0$ , т. е. оказывается, что система самопроизвольно переходит в состояние с более высокой энтальпией. Эндотермические процессы идут самопроизвольно из-за большого увеличения энтропии системы, которое превышает отрицательное изменение энтропии окружающей среды ( $\Delta S_{\text{окр.}} = -\Delta H/T$ ).

Уравнение изотермы Вант–Гоффа позволяет рассчитать максимальную работу химической реакции и тем самым определить возможность её самопроизвольного протекания в каких-либо конкретных условиях (при температуре  $T$  и концентрациях реагентов  $C_i$  или парциальных давлениях  $p_i$ ).

**Пример 7.** Для реакции  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$  при 873К величина  $K_p = 2,864 \cdot 10^{-4}$ . Определить направление процесса при следующих значениях парциальных давлений реагентов: этена —  $4,56 \cdot 10^4$  Па, водорода —  $5,07 \cdot 10^4$  Па, этана —  $5,07 \cdot 10^4$  Па.

*Решение:*

Запишем уравнение изотермы химической реакции Вант–Гоффа:

$$\Delta_r G_{(873\text{К})} = RT \ln \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}} - RT \ln K_p.$$

Рассчитаем

$$\ln \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{5,07 \cdot 10^4}{4,56 \cdot 10^4 \cdot 5,07 \cdot 10^4} = 0,00002193 \text{ и сравним с } K_p.$$

Поскольку

$$\ln K_p (2,864 \cdot 10^{-4}) > \ln \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}} (2,193 \cdot 10^{-5}),$$

$\Delta_r G_{(873)} < 0$  и реакция самопроизвольно будет протекать в прямом направлении.

*Ответ:*  $\Delta_r G_{(873)} < 0$ , реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

**Пример 8.** Рассчитайте направление реакции:  $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$  в газовой смеси:  $\text{Cl}_2$  – 1 моль,  $\text{H}_2\text{O}$  – 2 моль,  $\text{HCl}$  – 1 моль,  $\text{O}_2$  – 1 моль, если  $K_p$  в данной реакции при 1000 К и  $p = 1$  атм равна 7,9.

*Решение:*

Чтобы определить направление реакции, необходимо в уравнении изотермы

$$\Delta_r G_T = RT(\ln p^4(\text{HCl}) \cdot p(\text{O}_2) / p^2(\text{Cl}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O}) - \ln K_p)$$

Необходимо рассчитать  $\ln p^4(\text{HCl}) \cdot p(\text{O}_2) / p^2(\text{Cl}_2) \cdot p^2(\text{H}_2\text{O})$  и сравнить с  $\ln K_p$ .

Парциальные давления  $p_i$  рассчитаем по закону Дальтона:

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot X_i,$$

где  $X_i$  — мольная доля участника реакции.

$$X_i = n_i / \sum n_i,$$

где  $n_i$  — число молей участника реакции.

$$\sum n_i = n(\text{Cl}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{HCl}) + n(\text{O}_2) = 1 + 2 + 1 + 1 = 5 \text{ моль}$$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p_{\text{общ}};$$

$$p(\text{HCl}) = 1/5 \cdot 1 = 0,2 \text{ атм}; \quad p(\text{O}_2) = 1/5 \cdot 1 = 0,2 \text{ атм};$$

$$p(\text{Cl}_2) = 1/5 \cdot 1 = 0,2 \text{ атм}; \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 2/5 \cdot 1 = 0,4 \text{ атм}.$$

$$\ln \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \ln \frac{0,2^4 \cdot 0,2}{0,2^2 \cdot 0,4^2} = \ln 5.$$

Как видно,  $\ln 7,9 > \ln 5$ . Следовательно, величина  $\Delta_r G$  отрицательна, т. е. реакция идет в прямом направлении.

*Ответ:*  $\Delta_r G < 0$ , реакция будет самопроизвольно протекать в прямом направлении.

**Пример 9.** Для реакции  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  константа равновесия равна 8,9. Определите направление реакции при общем давлении 1 атм при следующих начальных парциальных давлениях веществ:

а)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,9 \text{ атм}, \quad p_{\text{NO}_2} = 0,100 \text{ атм}$

б)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,716 \text{ атм}, \quad p_{\text{NO}_2} = 0,284 \text{ атм}$

в)  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,100 \text{ атм}, \quad p_{\text{NO}_2} = 0,900 \text{ атм}$

*Решение:*

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - RT \ln K_p = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} -$$

$$-8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln 8,9 =$$

$$= 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} (\ln = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - \ln 8,9).$$

$$\text{а) } \Delta_r G = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} \cdot \left( \ln \frac{0,9}{0,1 \cdot 0,1} - \ln 8,9 \right) =$$

$$= 2,48 \text{ кДж/моль} \cdot 2,31 = 5,74 \text{ кДж/моль}$$

Здесь  $\Delta_r G > 0$ . В начальной газовой смеси был избыток  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Процесс превращения  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$  в данной газовой смеси невозможен. Идет самопроизвольно обратный процесс распада молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

$$\text{б) } \Delta_r G = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} \cdot \left( \ln \frac{0,716}{0,284 \cdot 0,284} - \ln 8,9 \right) =$$

$$= 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} \cdot (\ln 8,9 - \ln 8,9) = 0.$$

Исходная газовая смесь является равновесной.

$$\text{в) } \Delta_r G = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} \cdot \left( \ln \frac{0,1}{0,9 \cdot 0,9} - \ln 8,9 \right) =$$

$$= 2,48 \text{ кДж/моль} \cdot (-4,28) = -10,6 \text{ кДж/моль}.$$

Здесь  $\Delta_r G < 0$ , реакция самопроизвольно проходит в прямом направлении.

*Ответ:* а)  $\Delta_r G = 5,74$  кДж/моль, самопроизвольно происходит процесс распада молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;

б)  $\Delta_r G = 0$ , исходная газовая смесь является равновесной;

в)  $\Delta_r G = -10,6$  кДж/моль, самопроизвольно происходит реакция димеризации  $\text{NO}_2$ .

#### 4.9 УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Уравнения изобары и изохоры химической реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры при  $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  соответственно.

Изменение константы равновесия в зависимости от температуры можно определить исходя из уравнения Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p \quad (4.75)$$

и уравнения изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT \ln \left[ \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right] - RT \ln K_p. \quad (4.76)$$

Продифференцируем последнее уравнение по температуре

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = RT \ln \left[ \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right] - RT \ln K_p - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p. \quad (4.77)$$



Подставим последние два уравнения в уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$RT \ln \left[ \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \left[ \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] - RT \ln K_p - RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p,$$

откуда

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.78)$$

Это уравнение устанавливает в дифференциальной форме связь между изменением константы равновесия в смеси идеальных газов с температурой и тепловым эффектом реакции. Уравнение (4.78) относится к процессам, происходящим при постоянном давлении, и называется уравнением *изобары химической реакции*. Уравнение изобары химической реакции дает искомую количественную связь между константой равновесия и температурой. Направление и величина температурного изменения константы равновесия для изобарного процесса зависят от знака и величины теплового эффекта реакции при постоянном давлении  $\Delta H$ .

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, можно получить аналогичное уравнение

$$\left( \frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (4.79)$$

связывающее изменение константы равновесия с температурой и тепловым эффектом реакции при постоянном объеме  $\Delta U$ , называемое *уравнением изохоры химической реакции*.

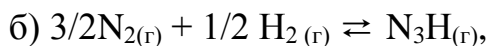
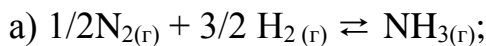
Чтобы определить изменение константы равновесия при заданном изменении температуры, нужно проинтегрировать уравнение изобары

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (4.80)$$

Если полагать, что *тепловой эффект в данном диапазоне не зависит от температуры*, а также при учете того, что  $dT/T^2 = -d(1/T)$ , то (приближенно) получим при  $\Delta H = const$

$$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} + \Delta H/R \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.81)$$

**Пример 10.** Рассчитайте константы равновесия при 198 К и 398 К для реакций:



если при 298 К константы равновесия синтеза аммиака (реакция «а») равна 812, а для синтеза азида водорода (реакция «б») равна  $3,2 \cdot 10^{-58}$ . Предположим, что в рассматриваемом интервале температур энтальпии постоянны. Для синтеза аммиака  $\Delta H_m^0(298\text{К}) = -26,11$  кДж/моль, а для синтеза азида  $\Delta H_{(298\text{К})}^0 = +294,1$  кДж/моль.

*Решение:*

При  $T = 398$  К имеем

$$\ln K(398) = \ln K(298) + \left( \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \right) \left( \frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right)$$

Для аммиака:

$$\ln K(398) = 6,70 + [-26,11 \text{ кДж/моль} / 8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] \cdot 8,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1} = 6,70 - 2,648 = 4,05.$$

$$K_p(398) = 57,39.$$

Для азида водорода:

$$\ln K(398) = -132 + [294,1 \text{ кДж/моль} / 8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] \cdot 8,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1} = -132 + 29,8 = -102.$$

$$K_p = 5,0 \cdot 10^{45}.$$

Для понижения температуры на 100 К соответствующее уравнение имеет вид:

$$\ln K(198) = \ln K(298) + \left( \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \right) \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{198} \right)$$

и мы находим для аммиака:

$$\ln K_p(198 \text{ К}) = 6,70 + 5,31 = 12,01; K_p = 1,64 \cdot 10^5,$$

а для азида водорода:

$$\ln K_p(198 \text{ К}) = -132 - 99,8 = -192; K_p = 4,1 \cdot 10^{-84}.$$

Результаты можно поместить в следующую таблицу:

$K_p$	198 К	298 К	398 К
<b>Аммиак</b>	$1,64 \cdot 10^5$	812	58
<b>Азид водорода</b>	$4,1 \cdot 10^{-84}$	$3,2 \cdot 10^{-58}$	$5,0 \cdot 10^{-45}$

*Ответ:* для аммиака  $K_p(198) = 1,64 \cdot 10^5$ ,  $K_p(398 \text{ К}) = 57,39$ ; для азида водорода  $K_p(198) = 4,1 \cdot 10^{-84}$ ,  $K_p(398 \text{ К}) = 5,0 \cdot 10^{-45}$ .

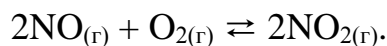
Отметим, что экзотермическая реакция (синтез аммиака) облегчается при понижении температуры (равновесие сдвигается в сторону продуктов), но затрудняется при повышении температуры. Для эндотермического синтеза азида водорода справедливо обратное.

Чтобы выяснить причину такой закономерности, нужно лишь взглянуть на выражение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , записанное в форме  $-\Delta G/T = \Delta H/T + \Delta S$ . Когда реакция экзотермична,  $-\Delta H/T$  представляет собой положительное

изменение энтропии окружающей среды и является движущей силой реакции, идущей слева направо. Но если температура повышается, то  $-\Delta H/T$  становится меньше, и поэтому увеличение энтропии окружающей среды уже менее важно. Чтобы максимально увеличить энтропию Вселенной, реакции нет необходимости идти глубоко, и поэтому равновесие не так сильно сдвинуто вправо. Когда реакция эндотермична, главной движущей силой является увеличение энтропии системы, потому что энтропия окружающей среды уменьшается из-за того, что энтальпия «засасывается» в системе. Эффект неблагоприятного изменения «энтропии окружения» уменьшается при повышении температуры ( $\Delta H/T$  уменьшается), и поэтому реакция может идти глубже в сторону продуктов.

Сделанный выше вывод является особым случаем принципа Ле Шателье–Брауна, согласно которому при возмущении системы, находящейся в равновесии, она отвечает на возмущение таким путем, чтобы снять эффект возмущения. Так при нагревании равновесие эндотермической реакции сдвигается по направлению к продуктам, так как при этом система будет охлаждаться. Экзотермическая реакция аннулирует повышение температуры сдвигом равновесия в сторону реагентов, так как в этом процессе поглощается энтальпия. Термодинамической основой этого аспекта принципа Ле Шателье–Брауна является уравнение  $d(\ln R)/dT = \Delta H/RT^2$ , а оно в свою очередь отражает баланс между  $\Delta S$  системы и  $\Delta S (= -\Delta H/T)$  окружающей среды при изменении температуры.

**Пример 11.** Определить константу равновесия реакции



( $\Delta H_{(298\text{K})}^0 = +294,1$  кДж при 273 К, если при  $T = 298$  К константа равновесия  $K_p = 450$ ).

*Решение:*

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} + \frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln 450 + \frac{294100}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right) = -4,76$$

Откуда

$$K_p(273 \text{ К}) = 0,0086.$$

*Ответ:*  $K_p(273 \text{ К}) = 0,0086$ , т. е. для эндотермической реакции уменьшение температуры приводит к уменьшению  $K_p$ , что свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону исходных веществ.

**Пример 12.** Определить константу равновесия  $K_p$  реакции



при 700 К, если при 500 К  $K_p = 588,9$ , а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур равен  $-99,48$  кДж.

*Решение:*

$$\text{Согласно уравнению } \ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta_r H^0 (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

$$\text{получим } \ln \frac{K_{p(700\text{ К})}}{K_{p(500\text{ К})}} = \frac{-99480(700 - 500)}{8,314 \cdot 700 \cdot 500} = -6,84.$$

Откуда  $K_p(700\text{ К}) / K_p(500\text{ К}) = e^{-6,84} = 0,00108$  и

$$K_p(700\text{ К}) = K_p(500\text{ К}) \cdot 0,00108 = 588,9 \cdot 0,00108 = 0,636.$$

*Ответ:*  $K_p(700\text{ К}) = 0,636$ , т. е. для экзотермической реакции повышение температуры приводит к уменьшению  $K_p$  в результате сдвига равновесия в сторону исходных веществ.

#### 4.10 ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т. е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях). Рассмотрим, как влияют на положение равновесия некоторые факторы.

##### 4.10.1 Влияние концентрации и давления.

Рассмотрим несколько возможных случаев смещения равновесия для обратимой реакции в газовой фазе:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ .

1. В систему добавлено исходное вещество. В этом случае

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} < K_p.$$

По уравнению изотермы химической реакции (4.70) получаем:  $\Delta G < 0$ . В системе возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо).

2. В систему добавлен продукт реакции. В этом случае

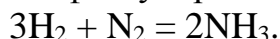
$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} > K_p.$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции,  $\Delta G > 0$ . Химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

### 3. Изменено общее давление (для реакций в газовой фазе).

Заметим, что величина  $K_p$  и  $K_C$  для идеальных газов не зависят от общего давления или от общего объема системы. Однако равновесные значения концентраций и парциальных давлений могут зависеть от объема системы или общего давления в ней. Это означает, что при изменении объема или давления положение химического равновесия будет сдвигаться в ту или иную сторону. Направление сдвига легко определить прямым расчетом равновесных концентраций (парциальных давлений) при новых условиях.

Рассмотрим, например, газофазную реакцию синтеза аммиака:



Пусть система пришла в состояние равновесия и парциальные давления всех трех веществ приняли свои равновесные значения:  $\bar{p} = \bar{\delta}$ . Запишем выражение для константы равновесия  $K_p$ :

$$K_p = \frac{[\bar{p}(\text{NH}_3)]^2}{[\bar{p}(\text{N}_2)] \cdot [\bar{p}(\text{H}_2)]^3}.$$

Уменьшим объем системы вдвое. При этом все парциальные давления увеличиваются вдвое:

$$p_{\text{NH}_3} = 2\bar{p}_{\text{NH}_3}; \quad p_{\text{N}_2} = 2\bar{p}_{\text{N}_2}; \quad p_{\text{H}_2} = 2\bar{p}_{\text{H}_2}.$$

Теперь отношение произведений давлений уже не будет равно константе равновесия:

$$\frac{[2\bar{p}_{\text{NH}_3}]^2}{[2\bar{p}_{\text{N}_2}] \cdot [2\bar{p}_{\text{H}_2}]^3} = \frac{1}{4} K_p.$$

Следовательно, состояние системы при уменьшении объема стало неравновесным, и система будет изменяться таким образом, чтобы условие равновесия снова стало выполняться с *новыми равновесными давлениями*  $\bar{p}'$ :

$$p_{\text{NH}_3} \rightarrow \bar{p}'_{\text{NH}_3}; \quad p_{\text{N}_2} \rightarrow \bar{p}'_{\text{N}_2}; \quad p_{\text{H}_2} \rightarrow \bar{p}'_{\text{H}_2}.$$

$$K_p = \frac{[\bar{p}'_{\text{NH}_3}]^2}{[\bar{p}'_{\text{N}_2}] \cdot [\bar{p}'_{\text{H}_2}]^3}.$$

Для этого необходимо, чтобы парциальное давление аммиака увеличилось, а парциальные давления азота и водорода уменьшились. Следовательно, при уменьшении объема (увеличении давления) равновесие реакции синтеза аммиака сдвинется вправо. При увеличении объема (уменьшении давления) равновесие будет сдвигаться в противоположную сторону — влево. Общее правило можно сформулировать так: *при уменьшении объема (увеличении давления) равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ в системе, при увеличении объема (уменьше-*

нии давления) — в сторону увеличения числа молей газообразных веществ в системе. Если число молей газообразных веществ в ходе реакции не изменяется, то изменение объема и давления не влияет на положение равновесия.

Это правило носит название принципа Ле Шателье–Брауна.

Из анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что, меняя начальные концентрации (парциальные давления) веществ, в принципе, можно менять и направление протекания реакции.

Необходимо отметить, что изменение концентрации или давления, смещая равновесие, не изменяет величину константы равновесия, которая зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

#### 4.10.2. Влияние температуры на положение равновесия.

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

*Экзотермические реакции:*  $\Delta H^0 < 0$ . В этом случае, согласно (4.78), температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен, т. е.  $d \ln K / dT < 0$ . Отсюда следует, что с ростом аргумента  $T$  величина  $\ln K$ , а значит и  $K$  уменьшается. Таким образом, повышение температуры уменьшает величину константы равновесия экзотермической реакции, т. е. смещает равновесие влево.

*Эндотермические реакции:*  $\Delta H^0 > 0$ . В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры ( $d \ln K / dT > 0$ ) увеличивает величину константы равновесия эндотермической реакции (смещает равновесие вправо).

Если  $\Delta H^0 = 0$ ;  $d \ln K / dT = 0$ . Функция  $\ln K_p$ , а также и  $K_p$  не зависит от температуры, то есть  $K = const$  при  $T = const$ .

Графики зависимостей константы равновесия от температуры для экзотермических и эндотермических реакций приведены на рис. 4.3.

Проведенный анализ является частным случаем применения принципа Ле-Шателье–Брауна, когда внешним, взаимодействующим на систему, фактором является температура (то есть как влияет изменение температуры на смещение равновесия в случае эндо- и экзотермических реакций): если к равновесной системе подводится энергия в форме теплоты, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие, т. е. ослабить процессы, идущие с поглощением теплоты.

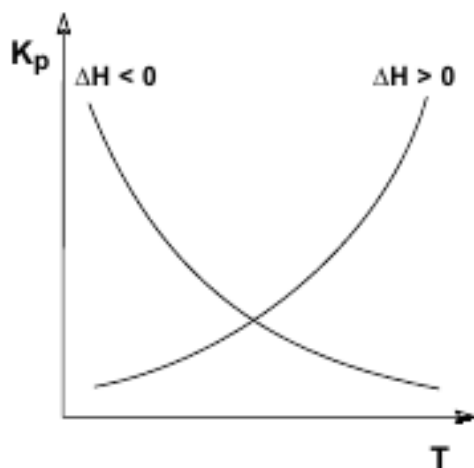


Рис. 4.3. Зависимость константы равновесия от температуры

Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает *принцип смещения равновесия*, называемый *принципом Ле Шателье–Брауна*:

*Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.*

Принцип Ле Шателье–Брауна является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

Резюмируя все вышеизложенное в этой главе, можно прийти к следующему заключению. В рамках термодинамического подхода можно рассмотреть процесс химического превращения более подробно и более глубоко, чем при учете только стехиометрии реакций. Во-первых, термодинамика вскрывает важнейшую роль энергетического аспекта химических превращений, придавая ясный физический смысл понятию «химическое сродство», а именно: химическое сродство определяется как скорость уменьшения энергии Гиббса системы при протекании химического превращения ( $\Delta_r G = -(dG/d\chi)_{p,T}$ ).

Соотношение  $A'_{\max} = \Delta_r G$  при  $T = const$  говорит о том, что убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе обратимо идущего процесса. Иными словами, при  $p, T = const$  мерой химического сродства будет служить максимальная полезная работа процесса.

Во-вторых, в рамках термодинамики становится возможным количественное описание химического равновесия как частного случая общего термодинамического равновесия.

В-третьих, среди всех в принципе возможных, с позиций стехиометрии, химических превращений термодинамика позволяет указать те, кото-

рые в данных условиях могут осуществляться самопроизвольно. С другой стороны, термодинамика дает возможность определить необходимые условия, при которых желательная реакция может протекать самопроизвольно.

## ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

### Тема «Термодинамика химического равновесия»

**1. Химическое равновесие в реакционной системе достигается при условиях, когда:**

- а)  $\Delta G > 0$ ;
- б)  $\Delta G = 0$ ;
- в)  $\Delta G < 0$ ;
- г) скорость прямой и обратной реакций равны.

**2. Среди приведенных ниже реакций указать обратимую гомогенную реакцию:**

- а)  $3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2_{(\text{г})}$ ,
- б)  $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{O}_{(\text{г})} + \text{H}_2_{(\text{г})}$ ,
- в)  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2_{(\text{г})}$ ,
- г)  $2\text{Na}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2_{(\text{г})}$ ,
- д)  $\text{N}_2_{(\text{г})} + \text{O}_2_{(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$ .

**3. В каком случае наступает состояние термодинамического равновесия?**

- а)  $\Delta H = T\Delta S$ ;
- б)  $\Delta H > 0, \Delta S = 0$ ;
- в)  $\Delta G < 0$ ;
- г)  $\Delta G > 0$ ?

**4. При каком условии в изолированной системе наступает состояние равновесия?**

- а)  $\Delta S < 0$ ;
- б)  $S = 0$ ;
- в)  $\Delta S = 0$ ;
- г)  $\Delta S = \text{максимум}$ .

**5. Состав равновесной смеси веществ и выход продуктов обратной реакции характеризуются:**

- а) отношением констант скорости прямой и скорости обратной реакций;
- б) скоростью реакции при наступлении химического равновесия;
- в) скоростью реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных один моль/л;
- г) константой химического равновесия.



6. Какое выражение соответствует константе равновесия обратимого процесса термического разложения хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(г)} = \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$ ?

а)  $K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$ ;

в)  $K = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$ ;

б)  $K = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$ ;

г)  $K = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}$

7. Какое выражение соответствует константе равновесия обратимого процесса гидролиза  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(р-р)} + \text{HON} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(р-р)} + \text{OH}^-_{(р-р)}$ ?

а)  $K = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]$ ;

в)  $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$ ;

б)  $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ ;

г)  $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HON}]}$ .

8. Рассчитать константу равновесия реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ , которая протекает в объеме 3 литра, если равновесная смесь содержит 0,3 моль  $\text{NO}_2$  и 0,6 моль  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

9. При каком значении константы равновесия обратимой реакции  $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} = \text{D}_{(г)}$  равновесие сильнее всего будет смещено в сторону продукта реакции?

а)  $4 \cdot 10^1$ ;

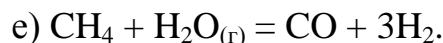
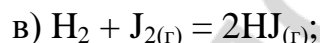
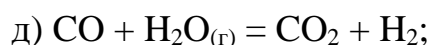
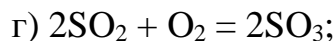
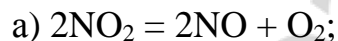
г)  $4 \cdot 10^{-3}$ ;

б)  $4 \cdot 10^{-1}$ ;

д)  $2 \cdot 10^2$ .

в) 500;

10. Реакции в идеальной газовой фазе, для которых константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления, молярные доли или молярные концентрации численно совпадают:



11. Выражение связи термодинамической константы равновесия ( $K$ ) реакции  $\text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(тв)}$  с константами равновесия ( $K_1 - K_3$ ) следующих реакций:  $\text{Ca}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO}_{(тв)}$  ( $K_1$ ),  $\text{C}_{(тв, графит)} + \text{O}_2 = \text{CO}_{2(г)}$  ( $K_2$ ),  $\text{Ca}_{(тв)} + \text{C}_{(тв)} + 3/2\text{O}_2 = \text{CaCO}_{3(тв)}$  ( $K_3$ ):

а)  $K = K_1K_2K_3$ ;

г)  $K = (K_1^2K_3)/K_2$ ;

б)  $K = (K_1K_2)/K_3$ ;

д)  $K = (K_2^2K_3)/K_1$ ;

в)  $K = K_3/(K_1K_2)$ ;

е)  $K = (K_1K_3)/K_2^2$ .

12. Для химической реакции в идеальной газовой смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  константа равновесия  $K_p$ , выраженная через равновесные парциальные давления, связана с константой равновесия  $K_c$ , выраженной через равновесные молярные концентрации, выражением  $K_p = K_c(RT)^n$ , где  $n$  — некоторое целое число. Укажите число  $n$ .

- а) 1;      б) 2;      в) 4;      г) 6.

13. Для химической реакции в идеальной газовой смеси  $2\text{NO}_{2(g)} = 2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_2$  константа равновесия  $K_x$ , выраженная через равновесные молярные доли, связана с константой равновесия  $K_c$ , выраженной через равновесные молярные концентрации, и с равновесным общим давлением  $P$  выражением  $K_x = K_c(RT/P)^n$ , где  $n$  — некоторое целое число. Укажите число  $n$ .

- а) 1;      б) 3;      в) 5;      г) 2.

14. Установите соответствие между математическим выражением и его описанием:

- |  |   |
|--|---|
| а) $(\partial \ln K_c / \partial T)_v = \Delta U / RT^2$ ;                     | 1) уравнение изобары химической реакции;  |
| б) $(\partial \ln K_p / \partial T)_p = \Delta H / RT^2$ ;                     | 2) уравнение изотермы химической реакции; |
| в) $\Delta G = RT(\ln[(C_E^e \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)] - \ln K_c)$ ; | 3) уравнение изохоры химической реакции.  |

15. Какую зависимость выражает уравнение изотермы химической реакции?

- а) зависимость  $\Delta G^0$  обратимой реакции от константы равновесия и исходного состава реагирующих веществ;  
 б) зависимость константы равновесия от температуры;  
 в) зависимость константы равновесия от давления в системе;  
 г) зависимость константы скорости реакции от температуры.

16. Уравнение изотермы Вант–Гоффа для химической реакции в идеальной газовой фазе:

а) $\Delta G = \Delta G^\bullet + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ ;	в) $\left( \frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$ ;
б) $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ ;	г) $\Delta G_{p,T} = \Delta G^\bullet + RT \ln \frac{\prod_i P_i^{v_i}}{\prod_j P_j^{v_j}}$ .

**17. При некоторой температуре константа равновесия обратимой реакции  $A_{(гв)} + B_{(г)} = D_{(г)}$  намного больше единицы ( $K \gg 1$ ). Используя уравнение  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  указать, какое из приведенных утверждений для стандартного изменения энергии Гиббса этой реакции будет правильным:**

- а)  $\Delta G^0 > 0$ ; б)  $\Delta G^0 < 0$ ; в)  $\Delta G^0 = 0$ ; г)  $\Delta G^0 \gg 1$ ; д)  $\Delta G^0 < 1$ .

**18. Стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) реакции  $A_{(г)} + B_{(г)} = D_{(г)}$  при 500 К равно 28670 Дж. Используя уравнение изотермы химической реакции при стандартных условиях  $\Delta G^0 = -2,3RT \lg K_p$ , рассчитать значение, константы равновесия данной реакции при 500 К:**

- а)  $1 \cdot 10^3$ ; б)  $1 \cdot 10^{-3}$ ; в) 3,0; г) -3,0; д)  $1 \cdot 10^2$ .

**19. Для реакции  $PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$  в идеальной газовой смеси при температуре 298 К стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^0_T$ ) равно 36,57 кДж, а изменение энергии Гиббса  $\Delta G_{P,T}$  составляет 22,89 кДж при парциальных давлениях компонентов, равных  $P(Cl_2) = 0,1$  атм,  $P(PCl_3) = 0,02$  атм,  $P(PCl_5) = 0,5$  атм. Приведенные значения изменения энергии Гиббса указывают на то, что:**

а) при заданных начальных условиях ( $P, T$ ) количество  $PCl_5$  в смеси будет уменьшаться в результате самопроизвольной реакции;

б) при заданных начальных условиях ( $P, T$ ) количество  $PCl_5$  в смеси будет увеличиваться в результате самопроизвольной реакции;

в) указанная реакция при заданных начальных условиях ( $P, T$ ) самопроизвольно протекает слева направо;

г) указанная реакция при заданных начальных условиях ( $P, T$ ) самопроизвольно протекает справа налево;

д) в данной системе при указанных условиях невозможно какое-либо химическое превращение;

е) термодинамическая константа равновесия указанной реакции при данной температуре больше единицы;

з) термодинамическая константа равновесия указанной реакции при данной температуре меньше единицы.

**20. Самопроизвольно протекающая химическая реакция сопровождается понижением энтальпии. Как изменяется константа химического равновесия этой реакции при уменьшении температуры?**

а) не изменяется;

б) может как уменьшиться, так и увеличиться;

в) уменьшается;

г) возрастает.

**21. С увеличением температуры значение константы равновесия реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + 1/2\text{O}_{2(г)}$  возрастает. Каков знак  $\Delta H^0$  этой реакции?**

- а)  $\Delta H^0 > 0$ ;
- б)  $\Delta H^0 < 0$ ;
- в)  $\Delta H^0 = 0$ ;
- г) может быть и больше нуля, и меньше нуля.

**22. Что определяет принцип Ле-Шателье?**

- а) влияние внешнего воздействия на направление смещения направления химического равновесия обратимого процесса;
- б) возможность протекания самопроизвольного процесса;
- в) изменение скорости любой гомогенной реакции при изменении внешних условий их проведения;
- г) изменение теплового эффекта изобарного процесса при изменении температуры,
- д) изменение константы равновесия при изменении температуры.

**23. В каком случае изменение давления не вызывает смещения равновесия обратимой реакции, протекающей с участием газообразных веществ?**

- а) когда число молекул газов увеличивается при протекании прямой реакции;
- б) когда реакция протекает без изменения числа молекул газов;
- в) когда число газообразных молекул увеличивается при протекании обратной реакции;
- г) изменение давления смещает равновесие любой обратимой реакции;
- д) когда обратимая реакция протекает с выделением тепла.

**24. В каком направлении смещается равновесие обратимой реакции при охлаждении системы?**

- а) в сторону эндотермической реакции;
- б) всегда в сторону обратной реакции;
- в) равновесие не смещается при изменении температуры;
- г) в сторону экзотермической реакции;
- д) всегда в сторону прямой реакции.

**25. Действие какого фактора никогда не вызывает смещения химического равновесия любой обратимой реакции?**

- а) изменение температуры;
- б) изменение давления;
- г) введение в систему катализатора;
- в) изменение концентрации исходного вещества;
- д) изменение концентрации одного из продукта обратимой реакции.

26. Для химической реакции в идеальной газовой фазе  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$  стандартное изменение энтальпии отрицательно и составляет около  $-47$  кДж. Для увеличения выхода продукта необходимо:

- а) увеличить температуру и давление;
- б) увеличить температуру, уменьшить давление;
- в) уменьшить температуру, увеличить давление;
- г) уменьшить температуру и давление;
- д) увеличить только температуру, т. к. давление не влияет на равновесный выход;
- е) уменьшить только температуру, т. к. давление не влияет на равновесный выход.

### Задачи

1. Константы равновесия реакций (а) и (б), найденные экспериментально, выражаются соответственно формулами (1) и (2):

$$\text{а) } 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{HCOOCH}_3(\text{г}) = 2\text{CH}_3\text{OH}(\text{г}), \quad \lg K_p = \frac{3149}{T} - 5,43 \quad (1)$$

$$\text{б) } \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{HCOOCH}_3(\text{г}), \quad \lg K_p = \frac{1835}{T} - 6,61 \quad (2)$$

Определить стандартный тепловой эффект реакции (в)  $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ .

Ответ:  $-95383,4$  Дж/моль.

2. Определить при  $p = \text{const}$  тепловой эффект реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ , считая его постоянным в пределах  $2000-2500$  К, если  $K_p = 3,97 \cdot 10^{-1}$  при  $2000$  К и  $K_p = 2,29 \cdot 10^{-5}$  при  $2500$  К.

Ответ:  $-811$  кДж/моль.

## ГЛАВА 5 ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

*Классификация фазовых переходов. Число независимых компонентов. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клайперона–Клаузиуса. Фазовая диаграмма воды. Примеры использования фазовых диаграмм однокомпонентных систем. Особенности двухкомпонентных систем. T–X диаграмма плавления для двухкомпонентной системы. p–X диаграмма кипения для двухкомпонентной системы. T–X диаграмма кипения для двухкомпонентной системы. Дистилляция и ректификация. T–X диаграмма для двух ограниченно смешивающихся жидкостей. Константа распределения. Коэффициент распределения. Коэффициент экстракции. Процесс экстракции. Связь коэффициента распределения с константой равновесия*

### 5.1 ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Фазовый переход — это процесс, в котором вещество меняет своё агрегатное состояние. Фазовый переход может быть вызван изменением давления, температуры или других внешних параметров системы. Проклассифицировать фазовые переходы можно на две группы. Переходы первого рода — это плавление и кристаллизация, кипение и конденсация, сублимация (возгонка) и десублимация, а также испарение. Во время фазовых переходов первого рода происходят быстрые значительные изменения экстенсивных параметров. Например, в результате кипения воды в изобарно-изотермических условиях многократно увеличивается объём системы. Фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением большого количества теплоты.

Во время фазового перехода второго рода экстенсивные параметры не изменяются, но фиксируются быстрые значительные изменения их первых производных по температуре. Например, изохорная теплоёмкость — это частная производная внутренней энергии по температуре ( $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ). Резкое изменение теплоёмкости может не сопровождаться значительным изменением давления в системе, однако, оно свидетельствует о некоторых переменах в строении вещества. Так, железо может переходить из состояния ферромагнетика (когда железо при температуре ниже точки перехода второго рода представляет собой магнит) в состояние парамагнетика (когда железо при температуре выше точки перехода второго рода перестаёт быть магнитом, но может намагничиваться в электрическом поле).

Как известно, в гомогенной системе присутствует только одна фаза. В гетерогенной системе имеются, как минимум, две фазы. Фаза — это часть системы, которая имеет идентичные физические и химические свой-

ства на всём её протяжении. Любые части гомогенной системы, соответственно, имеют абсолютно одинаковые физические и химические свойства. В гетерогенной системе каждая фаза отделена от других поверхностью раздела. Смесь газов всегда образует гомогенную систему. Это значит, что гетерогенная система всегда имеет только одну газовую фазу. Две жидкости могут быть полностью растворимы друг в друге (смешиваться в любых соотношениях и образовывать истинный раствор). В таком случае они образуют гомогенную систему. Если две жидкости ограниченно смешиваются друг с другом, то они могут образовывать как гомогенную систему, так и гетерогенную — в зависимости от их соотношения. Точно так же вещества могут быть полностью или частично растворимы друг в друге в твёрдом состоянии. Равновесие между различными фазами известно как гетерогенное или фазовое равновесие.

Компоненты системы — это вещества, которые могут быть выделены из системы, существовать вне её долгое время, а затем образовать точно такую же систему. Такое определение кажется слишком сложным, но оно необходимо для описания водных растворов. Например, в водном растворе хлорида натрия существуют гидратированные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , свободные молекулы воды, катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , но, согласно определению, такая система состоит только из двух компонентов: воды и хлорида натрия.

Общее число компонентов в системе может быть больше, чем число независимых компонентов. Когда вещества в системе реагируют друг с другом и существуют в равновесии с продуктами их взаимодействия, то для того, чтобы найти концентрации всех веществ в системе, достаточно знать только некоторые из них. Концентрации оставшихся веществ можно найти через константы равновесия соответствующих химических реакций и физико-химических процессов, через стехиометрические соотношения. В таком случае число независимых компонентов меньше, чем число компонентов, и разница между ними равна числу уравнений, которыми связаны их концентрации.

Другими словами, мы можем создать систему, используя минимальное количество веществ, и это число и будет числом независимых компонентов. Так, трёхкомпонентная система образуется при определённой температуре из единственного вещества — йодоводорода. Молекулы  $\text{HI}$  частично распадаются на  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ . Концентрация водорода будет равна концентрации йода. Чтобы найти конкретную концентрацию продуктов распада йодоводорода, необходимо воспользоваться константой равновесия процесса  $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ . Количество независимых компонентов в описанной выше системе будет равно единице. Подобную систему можно сделать путём смешения водорода и йода, причём, если взять их в разных концентрациях, то количество независимых компонентов будет равно двум, так как мы не сможем рассчитать концентрацию водорода по концентрации йода.

Концентрацию йодоводорода при этом можно будет рассчитать с помощью константы равновесия.

Число степеней свободы в системе равно количеству параметров, которые можно менять независимо друг от друга (в определённых пределах) без изменения числа и характера фаз.

Согласно правилу фаз Гиббса, число степеней свободы в системе равно разности между числом независимых компонентов и числом фаз, к которой необходимо добавить количество внешних параметров, определяющих количество и характер фаз в системе. Если только температура и давление относятся к параметрам, изменение которых способно вызвать фазовый переход, то правило фаз Гиббса записывается следующим образом.

$$N_{\text{(степеней свободы)}} = N_{\text{(независимых компонентов)}} - N_{\text{(фаз)}} + 2. \quad (5.1)$$

Если использовать общепринятые символы, то правило фаз Гиббса записывается в сокращённом виде.

$$C = K - \Phi + 2. \quad (5.2)$$

Если число независимых компонентов в системе ( $K$ ) равно одному, то правило фаз Гиббса записывается как:

$$C = 3 - \Phi. \quad (5.3)$$

Если однокомпонентная система состоит из одной фазы, то число степеней свободы в ней равно двум. В однокомпонентной системе из двух фаз число степеней свободы равно одному. Если в однокомпонентной системе сосуществуют сразу три фазы, то число степеней свободы в ней равно нулю.

На рис. 5.1 приведена упрощённая фазовая диаграмма состояния воды в координатах  $p$ – $T$  (внешнее давление отложено по оси  $Y$ , температура — по оси  $X$ ). На этой диаграмме есть три области, в границах которых вода существует в газообразном состоянии ( $г$ ), в жидком состоянии ( $ж$ ) и в твёрдом состоянии ( $тв$ ). Например, при температуре  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении в 1 атмосферу вода должна быть жидкой (точка пересечения перпендикуляра к оси  $X$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и перпендикуляра к оси  $Y$  при 1 атмосфере лежит внутри области «ж» на фазовой диаграмме). Из жизненного опыта нам хорошо известно, что при таких условиях вода в природе существует не только в жидком, но и в газообразном состоянии, хотя равновесие процесса сдвинуто в сторону конденсации, а не испарения. Диаграмма состояния, приведенная на рис. 5.1, описывает именно однокомпонентную систему, а не многокомпонентную. Интерпретировать её надо так: в закрытом контейнере, содержащем абсолютно чистую воду при давлении в 1 атмосферу и температуре, равной  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , вся вода является жидкой. Только в открытой системе возможно сосуществование жидкой и газообразной воды в состоянии равновесия в этих условиях. Вернёмся к закрытой системе. Итак, если мы изме-



ним температуру и давление независимо друг от друга в небольших пределах, это никак не повлияет на количество и характер фаз в системе — точка пересечения  $p$  и  $T$  останется лежать внутри той же самой области «ж» на диаграмме. Это означает, что количество степеней свободы в системе равно двум ( $C = 1 - 1 + 2 = 2$ ). Такой термин как «испарение» обозначает переход воды из жидкого в газообразное состояние при таких значениях температуры и давления, когда жидкость не закипает. Испарение происходит с поверхности жидкости, а кипение — это переход жидкости в газообразное состояние во всей её толще (с образованием пузырей газа). Известно, что жидкость закипает тогда, когда давление пара над ней равно внешнему давлению.

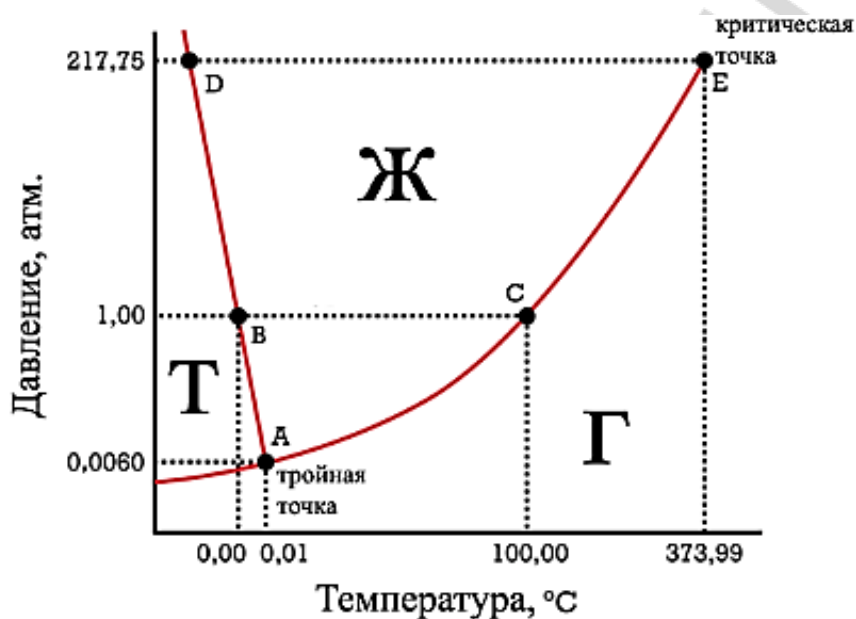


Рис. 5.1. Схематическая фазовая диаграмма воды

На упрощенной диаграмме состояния воды существуют только три линии, разделяющие соответствующие области. Кривая кипения (АЕ на рис. 5.1) разделяет область существования воды в жидком состоянии и область существования воды в газообразном состоянии. Эта линия представляет собой кривую зависимости между внешним давлением, при котором происходит конденсация пара, и температурой. В закрытой системе, состоящей исключительно из воды, жидкость и пар могут сосуществовать в равновесии только тогда, когда значения температуры и давления ложатся точно на кривую кипения. Для того чтобы система оставалась двухкомпонентной, изменять температуру можно только при условии строго определенного изменения давления. То есть, если необходимо поддерживать систему двухкомпонентной, но нужно снизить температуру, то можно «спускаться вниз» только по кривой кипения. Действительно, при сосуществовании двух фаз однокомпонентная система имеет только одну степень свободы ( $C = 1 - 2 + 2 = 1$ ).

Поскольку жидкость кипит тогда, когда давление её пара становится равным внешнему давлению, то кривая кипения есть не что иное, как зависимость между температурой и давлением насыщенного пара над жидкостью. То есть, на оси  $Y$  фазовой диаграммы воды одновременно отложены и внешнее давление, и давление насыщенного пара над жидкостью.

Линия, отделяющая область существования пара и область существования льда, называется кривой сублимации. Эта линия представляет собой кривую зависимости между внешним давлением, при котором пар десублимируется (образует лёд), и температурой. В то же время, кривая сублимации — это кривая зависимости между давлением пара над льдом и температурой.

Линия, отделяющая область существования жидкости от области существования льда, известна как кривая плавления (линия AD на рис. 5.1). Эта линия представляет собой кривую зависимости температуры плавления от внешнего давления. Известно, что лёд тает при той температуре и при том давлении, при которых давление пара над ним равно давлению пара над жидкостью.

В центре фазовой диаграммы все три линии встречаются в одной точке (точка A на рис. 5.1). Эта точка называется тройной. Только в тройной точке чистое вещество может существовать одновременно в трёх агрегатных состояниях (в жидком, газообразном и твёрдом). Для воды тройная точка имеет следующие координаты: давление равно 0,06 атмосферам (в 16,7 раз ниже нормального), температура равна 0,01 °C (немного выше нуля). Естественно, число степеней свободы в тройной точке равно нулю ( $C = 1 - 3 + 2 = 0$ ). Ни температуру, ни давление нельзя изменить так, чтобы количество фаз осталось равным трём.

Кривые на фазовой диаграмме описываются с помощью уравнения Клайперона–Клаузиуса. Каждый фазовый переход — процесс изобарный и изотермический. В состоянии равновесия химический потенциал вещества в одной фазе равен химическому потенциалу этого же вещества во второй фазе. Химический потенциал в изобарно-изотермических условиях — это молярная энергия Гиббса. Воспользуемся фундаментальным уравнением  $dG = Vdp - SdT$  для выведения уравнения Клайперона–Клаузиуса. Для первой ( $m1$ ) и второй фазы ( $m2$ ) имеем:

$$dG_{m1} = V_{m1}dp - S_{m1}dT;$$

$$dG_{m2} = V_{m2}dp - S_{m2}dT;$$

$$dG_{m1} = dG_{m2} \quad \text{и} \quad V_{m1}dp - S_{m1}dT = V_{m2}dp - S_{m2}dT.$$

Перегруппируем члены:

$$(S_{m2} - S_{m1})dT = (V_{m2} - V_{m1})dp.$$

Заменим разность молярных энтропий на  $\Delta S$  фазового перехода. Заменим разность молярных объёмов на изменение молярного объёма в результате фазового перехода ( $\Delta V_m$ ). Тогда производная давления, при кото-

ром происходит фазовый переход, по температуре этого перехода равна отношению  $\Delta S$  к  $\Delta V_m$  в этом процессе.

$$dp / dT = \Delta S / \Delta V_m. \quad (5.4)$$

Для фазового перехода (как для термодинамически обратимого изотермического процесса)  $\Delta S$  равно  $\Delta H/T$  (то есть,  $\Delta S = Q/T$  – из второго закона термодинамики). Проведём соответствующую замену в уравнении.

$$dp / dT = \Delta H / (T \cdot \Delta V_m). \quad (5.5)$$

Приведенное выше выражение и есть уравнение Клайперона–Клаузиуса в дифференциальной форме.

Поскольку  $\Delta H$  для таких процессов, как сублимация и кипение, всегда является положительной величиной, и молярный объём газа всегда больше, чем молярный объём жидкости и твёрдого вещества, значение  $dp/dT$  всегда выше нуля для кривых сублимации и кипения. Это означает, что кривые кипения и сублимации всегда имеют положительный наклон на фазовой диаграмме (чем выше внешнее давление, тем выше температура, при которой произойдёт возгонка и кипение). Если предположить, что пар представляет собой идеальный газ, то к нему можно применить газовый закон и выразить молярный объём через температуру и давление:

$$pV = nRT \quad \text{и} \quad V_m = V/n = (RT)/p.$$

Последнее выражение следует подставить в уравнение Клайперона–Клаузиуса вместо  $\Delta V_m$ . Эта операция по замене изменения молярного объёма на, собственно, молярный объём, возможна только после определённого допущения: молярный объём газа настолько превышает молярный объём твёрдого вещества и жидкости, что  $\Delta V_m$  практически равен  $V_m$  газа. Тогда:

$$dp/dT = \Delta H / [T \cdot (RT/p)] = (\Delta H \cdot p) / (RT^2).$$

После этого можно поделить обе части уравнения на  $p$ .

$$dp/(pdT) = \Delta H/(RT^2). \quad (5.6)$$

Так как  $dp/p = d \ln p$ , мы можем получить дифференциальную форму уравнения Клайперона–Клаузиуса в наиболее простом виде для фазовых переходов с участием газа.

$$d \ln p/dT = \Delta H/(RT^2). \quad (5.7)$$

$\Delta H$  кипения снижается по мере роста температуры. При определённой температуре, известной как критическая температура,  $\Delta H$  кипения становится равной нулю. После достижения критической температуры кривая кипения обрывается, так как пар в таких условиях становится неотличимым от жидкости. Для воды критическая точка находится при 218 атмосферах и 374 °С.

Поскольку  $\Delta H$  кипения постепенно снижается по мере роста температуры, производная  $d \ln p / dT$  должна постепенно снижаться по мере увеличения  $T$ : кривая кипения должна становиться всё более и более пологой по мере приближения к критической точке. На самом деле, как видно на рис. 5.2, этого не происходит. Происходит обратное — кривая кипения становится всё более и более крутой по мере роста температуры. Объяснить такое расхождение между теорией и реальностью можно именно тем, что пар по мере роста температуры перестаёт вести себя как идеальный газ (его состояние нельзя описать уравнением  $pV = nRT$  даже приблизительно).

Использовать уравнение Клайперона–Клаузиуса можно только при низкой температуре и давлении для расчётов в небольшом температурном диапазоне. Для удобства расчётов уравнение переводят в интегральную форму, исходя из предположения, что  $\Delta H$  кипения остаётся постоянной. Интегрирование проводят от температуры 1 до температуры 2 (для правой части уравнения) и от соответствующего давления 1 до давления 2 (для левой части):

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = (\Delta H / R) \int_{T_1}^{T_2} (dT / T^2).$$

Далее, согласно правилам интегрирования, получают уравнение Клайперона–Клаузиуса в интегральной форме.

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta H/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2). \quad (5.8)$$

Если известно значение  $\Delta H$  кипения, а также температура и давление, при которых закипает данная жидкость, можно рассчитать, при какой температуре эта жидкость закипит при другом давлении, и при каком давлении она закипит при другой температуре. То есть, используя приведенное выше уравнение, можно «двигаться» по кривой кипения до тех пор, пока состояние образующегося газа хорошо описывается уравнением  $pV = nRT$ .

Кривая плавления обычно представляет собой прямую линию. Действительно, разница в молярном объёме для твёрдого тела и жидкости не находится в сильной зависимости от температуры. Знак  $\Delta V_m$  определяет, будет ли кривая плавления растущей (если  $\Delta V_m > 0$ ) или убывающей (если  $\Delta V_m < 0$ ).

$$dp/dT \approx \Delta p/\Delta T \approx \Delta H_{пл} / (T \cdot \Delta V_{m пл}). \quad (5.9)$$

Если молярный объём жидкости больше, чем молярный объём твёрдого вещества, то по мере повышения температуры плавление будет происходить всё при большем давлении. Для воды, в отличие от подавляющего большинства веществ, молярный объём в жидком виде меньше, чем молярный объём в твёрдом. По этой причине кривая плавления воды имеет отрицательный наклон: чем выше температура, тем при более низком давлении происходит плавление воды. Однако эту зависимость весьма трудно

заметить на реальной диаграмме воды (рис. 5.2), так как угол наклона кривой плавления практически равен  $90^\circ$ . По этой причине на учебных (схематических) диаграммах состояния воды угол наклона кривой плавления намеренно делают более заметным (рис. 5.1). На самом деле увеличение давления на 1 атмосферу приводит к снижению температуры плавления воды всего на  $0,0075\text{ K}$ .

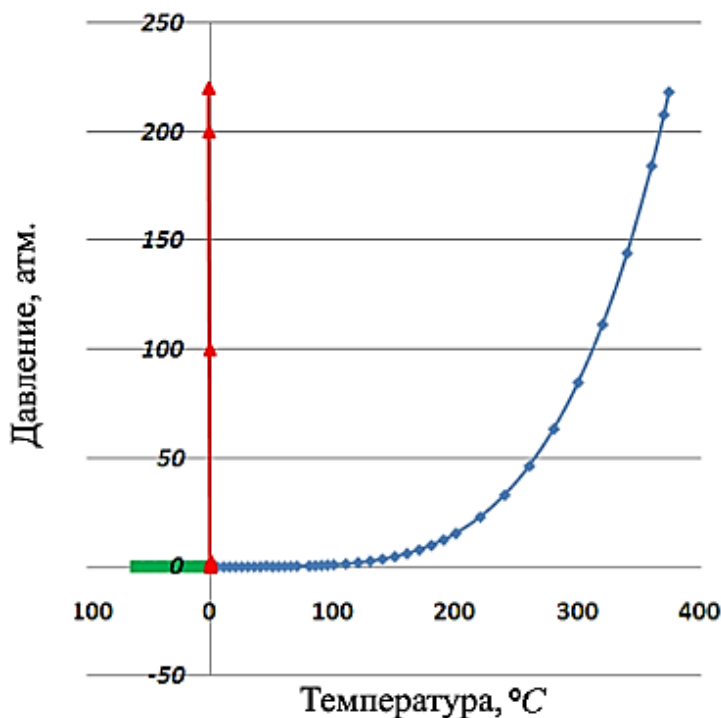


Рис. 5.2. Реальная диаграмма состояния воды

С помощью диаграммы состояния вещества можно определить, какая аллотропная модификация является наиболее термодинамически устойчивой при данном давлении и температуре, в каком агрегатном состоянии должно находиться вещество в однокомпонентной системе. Естественно, существуют определённые ограничения на однозначную трактовку диаграмм состояния. Например, абсолютно чистая вода может быть охлаждена до  $-48^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении, но при этом она останется жидкостью. Для процесса кристаллизации нужны начальные точки, которые обычно образуются вокруг частиц растворённых веществ. Спонтанно такие точки возникают только при температуре ниже  $-48^\circ\text{C}$ . Важно помнить о том, что в переохлаждённом состоянии многие другие вещества тоже могут оставаться кинетически устойчивыми.

На фазовой диаграмме углерода (рис. 5.3) область существования твёрдого вещества разделена на две части линией сосуществования алмаза и графита. По этой причине на диаграмме присутствуют две тройные точки. Алмаз, судя по этой диаграмме, термодинамически устойчив при давлении, превышающем 1 гПа. При более низком давлении термодинамически

устойчив графит. Значит ли это, что алмазы с течением времени самопроизвольно превращаются в графит? Нет. Кинетический барьер для перехода алмаза в графит непреодолим в стандартных условиях. В целом, фазовые диаграммы гораздо лучше описывают процессы, происходящие при повышении температуры и давления, чем при их снижении. Собственно, так их и строят для каждого вещества. Умение работать с фазовой диаграммой необходимо будущим провизорам для оценки влияния изменения температуры и давления на агрегатное состояние лекарственных веществ.

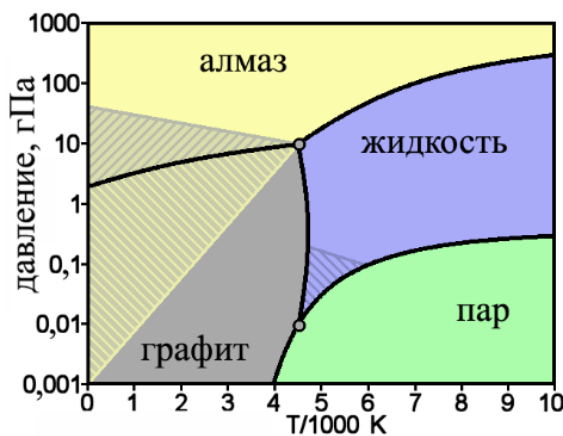


Рис. 5.3. Фазовая диаграмма углерода

**Упражнение.** Проанализируйте фазовую диаграмму (рис. 5.4) состояния углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ). Назовите все кривые и области, найдите тройную и критическую точку. Рассчитайте число фаз и степеней свободы для каждой области, кривой и точки.

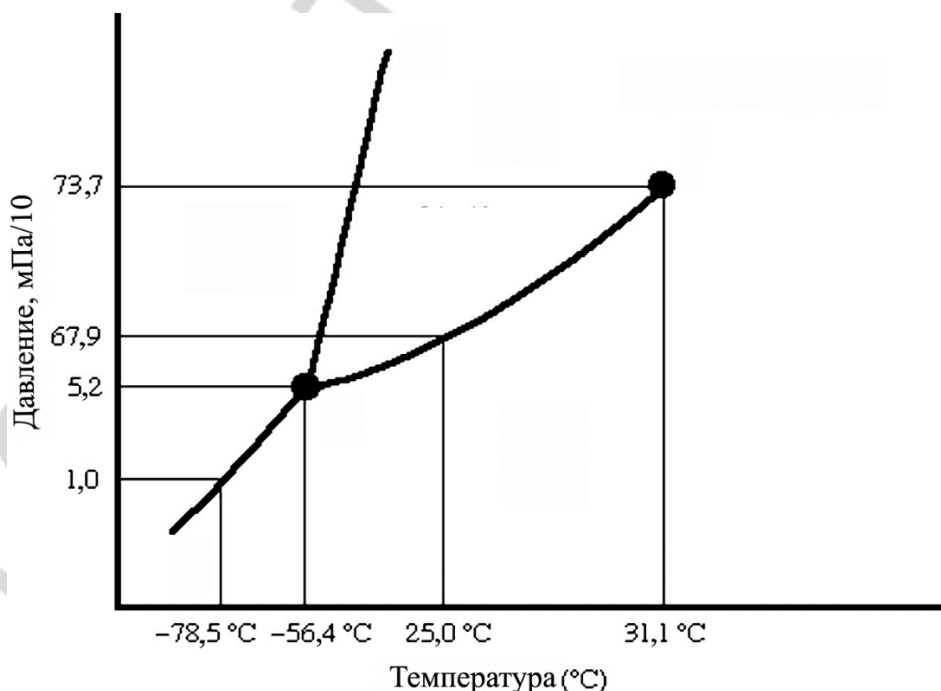


Рис. 5.4. Схематическая диаграмма состояния оксида углерода (IV)

## 5.2 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Фазовое равновесие достигается при равенстве температур, давлений и химических потенциалов двух фаз. В однокомпонентной системе число и характер фаз зависит от двух внешних параметров: температуры и давления. В двухкомпонентной системе появляется третий параметр, который определяет число и характер фаз вместе с двумя вышеупомянутыми — это состав системы. Обычно для выражения состава системы используют мольную долю. Помимо мольной доли, можно использовать массовую долю, объёмную долю или молярную концентрацию. Поскольку в двухкомпонентной системе имеются три параметра, для построения диаграммы состояния необходимы три оси координат —  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ . Использовать трёхмерную диаграмму состояния довольно сложно. По этой причине пользуются изобарными или изотермическими диаграммами состояния. На  $T$ – $X$  диаграмме давление остаётся постоянным, а на  $p$ – $X$  диаграмме постоянной остаётся температура.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы обычно описывает только один процесс — плавление или кипение. Вещества в твёрдом и жидком состоянии могут быть полностью растворимы друг в друге, частично растворимы или практически не растворимы. Если взаимная растворимость минимальна, считается, что мы имеем дело с нерастворимыми друг в друге веществами. Вещества в смеси могут реагировать друг с другом в одной из фаз и переводить двухкомпонентную систему в многокомпонентную. Так что число возможных вариантов для диаграммы состояния двухкомпонентной системы велико. Мы остановимся только на некоторых из них. Для всех 2D-диаграмм двухкомпонентных систем правило фаз Гиббса записывается следующим образом.

$$C = K - \Phi + 1. \quad (5.10)$$

Действительно, в изобарных условиях (для  $T$ – $X$  диаграммы) важен только один внешний параметр (давление), а в изотермических условиях (для  $p$ – $X$  диаграммы) важен только такой внешний параметр, как температура. В обоих случаях последним слагаемым в уравнении для вычисления числа степеней свободы будет единица.

Начнём рассмотрение фазовых диаграмм для двухкомпонентных систем с  $T$ – $X$  диаграммы плавления для системы из полностью растворимых друг в друге веществ в жидкой фазе, но нерастворимых — в твёрдой. Для построения такой диаграммы необходимо провести термический анализ чистых веществ и их смесей с разным соотношением компонентов. Для проведения термического анализа необходимо или постепенно нагревать, или постепенно охлаждать образец и измерять какой-либо параметр с течением времени. Простейший способ выполнения термического анализа

заключается в измерении температуры по мере нагревания или охлаждения образца. Так, при медленном нагревании чистого твердого вещества сначала температура будет линейно расти. Угол наклона зависимости будет зависеть от скорости нагревания и теплоёмкости вещества. При определённой температуре (температуре плавления) температура перестанет повышаться — на температурной кривой будет заметно плато (температурная остановка). После этого температура опять начнёт расти линейно, но, как правило, под несколько другим углом (теплоёмкость жидкости не равна теплоёмкости твёрдого вещества). Причина возникновения температурной остановки заключается в том, что при температуре плавления энергия, сообщаемая системе, расходуется на процесс плавления, а не на нагревание системы. То есть, во время температурной остановки твёрдое вещество будет расплавляться, но температура его будет оставаться прежней. Чаще в термическом анализе записывают не кривую плавления, а кривую охлаждения. Для записи такой кривой необходимо нагреть образец до температуры, превышающей температуру плавления, а затем регистрировать изменение его температуры по мере остывания. Типичные кривые охлаждения чистых веществ приведены на рис. 5.5, а (линия 1 и линия 5).

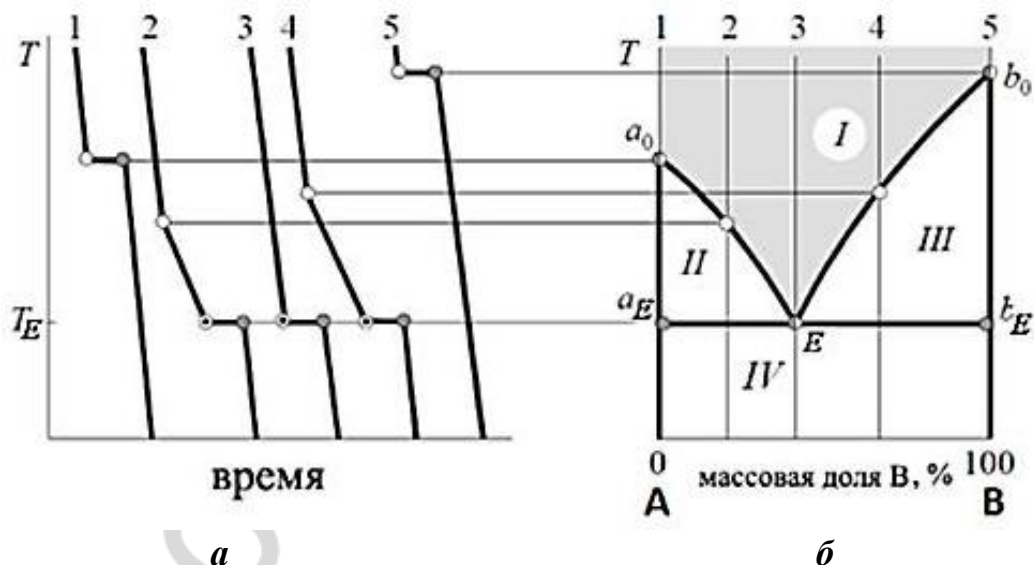


Рис. 5.5. Кривые охлаждения (а) и Т-Х диаграмма плавления для двухкомпонентной системы (б)

Для чистых веществ температурная остановка начинается в точке начала кристаллизации и заканчивается в точке конца кристаллизации, обе точки находятся при одной и той же температуре. Температурная остановка может иметь форму пика в том случае, если энтальпия кристаллизации велика (по модулю), а охлаждение происходит медленно. Кроме того, пик на кривой охлаждения возникает и при переохлаждении: температура системы возвращается к точке плавления. Обычно построение диаграммы плавления начинается с определения температур плавления двух чистых



компонентов. Полученные значения отмечают на диаграмме: для чистого вещества А — на оси  $Y$ , для чистого вещества В — на перпендикуляре к оси  $X$ , проведённом из точки, соответствующей содержанию компонента В в системе, равному 100 % (рис. 5.5, б).

Кривые охлаждения для смесей двух веществ заметно отличаются от таковых для чистых веществ. На рис. 5.5, а заметно, что кривые 2 и 4 имеют характерные точки излома, после которых скорость остывания становится медленнее. Такая точка, собственно, и есть точка начала кристаллизации. После остывания системы до температуры начала кристаллизации один из двух компонентов начинает переходить в твёрдое состояние. Так, для кривой 2 после точки начала кристаллизации «выпадает» из раствора чистый компонент А, а для кривой 4 — чистый компонент В. Так как один из компонентов подвергается кристаллизации, выделяется определённое количество теплоты. За счёт выделения этой теплоты система остывает медленнее — угол наклона кривой охлаждения становится более острым. Второй компонент смеси полностью остаётся жидким до момента наступления температурной задержки. После температурной задержки вся система полностью застывает — переходит в твёрдое состояние. Началу температурной задержки соответствует точка начала кристаллизации эвтектической смеси. Точка конца кристаллизации эвтектической смеси расположена в конце температурной задержки. То есть, на кривых охлаждения смесей из двух компонентов должна присутствовать не только температурная задержка, но и «излом» при более высокой температуре — точка начала кристаллизации одного из веществ. Это справедливо для смесей во всех соотношениях, кроме эвтектического. Кривая 3 на рис. 5.5, а соответствует именно такой, эвтектической, смеси. На этой кривой присутствует только температурная задержка, а точка «излома» не обнаруживается. Важно отметить, что температурная задержка на кривой охлаждения эвтектической смеси расположена при температуре гораздо более низкой, чем температура замерзания более легкоплавкого компонента смеси. То есть, эвтектическая смесь замерзает при более низкой температуре, чем чистые компоненты. Смесей не эвтектического состава полностью замерзают при той же температуре, при которой замерзает эвтектическая смесь. Для последней возможно существование в полностью твёрдом состоянии или в полностью жидком. Для остальных смесей в определенном диапазоне температур возможно двухфазное состояние: кристаллы одного из чистых веществ будут находиться в контакте с раствором, состоящим из двух жидких компонентов. Точки начала кристаллизации и точки конца кристаллизации переносятся на диаграмму состояния при соответствующем составе системы (при соответствующей концентрации компонента В).

На диаграмме состояния бинарной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью — в твёр-

дом (рис. 5.5, б) существуют только две линии: солидус и ликвидус. Ликвидус — это линия, соединяющая точки начала кристаллизации всех смесей и чистых веществ. Эта линия ( $a_0Eb_0$  на рис. 5.5, б) имеет две части: нисходящая часть начинается в точке начала кристаллизации чистого компонента А и заканчивается в точке начала кристаллизации эвтектики; восходящая часть начинается из точки начала кристаллизации эвтектики и заканчивается в точке начала кристаллизации чистого компонента В. Такой характер кривой можно объяснить с помощью второго закона Рауля: чем выше осмоляльность раствора, тем ниже температура начала кристаллизации растворителя в нём. Этот закон работает как для раствора вещества В в веществе А, так и для раствора вещества А в веществе В. Линии, характеризующие зависимость температуры начала кристаллизации растворителя от содержания растворённого вещества, доходят до обоюдного минимума в точке эвтектики. То есть, точка эвтектики является своеобразным «водоразделом» между раствором вещества А в веществе В и раствором вещества В в растворе вещества А. Угол наклона линии ликвидуса зависит исключительно от термодинамических параметров растворителя ( $\Delta H$  и  $T$  плавления), если раствор является идеальным. Поскольку эти параметры, как правило, отличаются для двух веществ, углы наклона нисходящей и восходящей частей ликвидуса не равны друг другу, а точка эвтектики редко находится на середине оси  $X$ .

Линия солидуса ( $a_0A_EEb_Eb_0$  на рис. 5.5, б) соединяет точки конца замерзания всех смесей и чистых веществ. По этой причине эта линия состоит из трёх отрезков. Первый отрезок начинается в точке конца замерзания компонента А и спускается перпендикулярно до температуры замерзания эвтектики по оси  $Y$ . Второй отрезок солидуса — это линия, параллельная оси  $X$ , проходящая через точку эвтектики. Третий отрезок начинается в точке пересечения предыдущего отрезка с перпендикуляром к оси  $X$ , берущим начало из точки, соответствующей 100 % содержанию в смеси компонента В, и заканчивается в точке конца кристаллизации чистого компонента В.

Ликвидус и солидус разбивают диаграмму на четыре области. Под солидусом (в нижней части диаграммы) находится область существования двух нерастворимых друг в друге твёрдых веществ. Кристаллы вещества А существуют отдельно от кристаллов вещества В, но эти кристаллы смешаны друг с другом. Количество фаз в такой системе равно двум (обе твёрдые). Повышение температуры (до точки плавления эвтектической смеси) не будет вызывать изменений в характере и в соотношении числа фаз в системе. Верхняя область диаграммы состояния (над линией ликвидуса) отражает границы существования обоих компонентов исключительно в жидком состоянии. В этой области существует только одна фаза, так как жидкости смешиваются друг с другом в любом соотношении. Изменение

температуры для такой системы не будет влиять на характер и соотношения фаз, если при этом не будет достигнута температура точки начала кристаллизации.

Области фазовой диаграммы, расположенные между линиями солидуса и ликвидуса, отражают границы существования системы, состоящей из твёрдой и жидкой фазы. В левой области в этих границах сосуществуют кристаллы чистого вещества А и жидкость, состоящая из обоих компонентов. В правой области сосуществуют кристаллы чистого вещества В и жидкость, состоящая из обоих компонентов. Для такой системы изменение температуры не будет вызывать изменение числа фаз, но будет неизбежно приводить к изменению состава жидкости и изменению массы кристаллов чистого вещества. Чем выше температура, тем меньше масса кристаллов чистого вещества и тем больше мольная доля этого вещества в жидкости.

На линии солидуса наблюдается сосуществование трёх фаз: кристаллов вещества А, кристаллов вещества В и жидкости эвтектического состава. На линии ликвидуса во всех точках, кроме точки эвтектики, наблюдается сосуществование двух фаз: кристаллов одного из веществ и жидкости неэвтектического состава. В точке эвтектики сосуществуют жидкость эвтектического состава и кристаллы обоих веществ.

Представим себе процесс охлаждения смеси, в которой преобладает вещество А. Сначала жидкость будет постепенно остывать, но кристаллизация происходить не будет. Как только температура опустится до точки начала кристаллизации жидкости данного состава, начнётся выпадение кристаллов чистого вещества А. По мере дальнейшего охлаждения масса кристаллов чистого вещества А будет расти за счёт уменьшения содержания в системе жидкого вещества А. Для каждой фигуративной точки внутри рассматриваемой области диаграммы можно определить состав жидкой фазы. Для этого через фигуративную точку (точку, отражающую общий состав системы по оси  $X$  и температуру по оси  $Y$ ) нужно провести линию, параллельную оси  $X$  (ноду). Содержание вещества В исключительно в жидкой фазе можно узнать с помощью перпендикуляра из точки пересечения ноды с ликвидусом, опущенного на ось  $X$ . Другими словами, по мере охлаждения количественный состав жидкой фазы будет изменяться по линии ликвидуса. Количественный состав твёрдой фазы будет изменяться постоянным (100 % вещества А), пока температура не опустится до точки начала кристаллизации эвтектической жидкости. В этот момент состав жидкой фазы становится равным составу эвтектической жидкости. Характерной особенностью последней является то, что она способна к полной кристаллизации: оба вещества одновременно переходят в твёрдую фазу, а жидкой не остаётся вообще. При температурах, более низких, чем точка начала кристаллизации эвтектики, состав твёрдой фазы идентичен общему составу системы.

С помощью охлаждения двухкомпонентной системы до температуры, немного превышающей температуру застывания эвтектики, можно выделить из неё наибольшее количество кристаллов одного из двух веществ. Этот способ очистки, однако, не позволяет извлечь из системы один из компонентов полностью. Диаграмма состояния в таком случае является руководством к действию.

Природа эвтектической смеси твёрдых нерастворимых друг в друге веществ противоречива. С одной стороны, застывает жидкость эвтектического состава полностью именно потому, что в определённых соотношениях вещества взаимодействуют друг с другом наилучшим образом: возникают связи между частицами двух веществ, поддерживающие твёрдое состояние всей системы. С другой стороны, компоненты остаются нерастворимыми друг в друге: речь идёт не о контактах каждой частицы вещества А с частицами вещества В (и наоборот), а о контактах этих веществ в составе микрокристаллов. В эвтектике размеры этих микрокристаллов достигают своего минимума. В замерзшей системе не эвтектического состава на фоне эвтектики встречаются более крупные кристаллы одного из веществ. Для веществ, которые растворимы друг в друге в твёрдом состоянии, также существуют такие соотношения, в которых они образуют общую кристаллическую решётку, отличающуюся наиболее низкой температурой плавления. Однако такой процесс ближе к химическому (к образованию комплексов определённого стехиометрического состава), чем к физическому.

Теперь представим процесс плавления смеси двух нерастворимых друг в друге твёрдых веществ. При достижении температуры плавления эвтектической жидкости, эвтектика расплавится и перейдёт в жидкое состояние, а кристаллы одного из веществ останутся в твёрдом состоянии. Далее, по мере нагревания системы, кристаллы одного из веществ будут постепенно расплавляться и обогащать жидкость соответствующим компонентом. Полностью кристаллы расплавятся при достижении точки начала кристаллизации (линии ликвидуса), и система полностью перейдёт в жидкое состояние. Путём нагревания твёрдой двухкомпонентной системы до температуры, несколько превышающей температуру плавления эвтектики, можно выделить из неё максимальное количество кристаллов одного из веществ.

Диаграмма плавления в координатах  $T$ – $X$  важна для создателей новых лекарственных препаратов. В настоящее время практически все препараты являются смесью из нескольких компонентов. Важно знать точку начала и конца кристаллизации для каждой такой смеси — от этого зависят особенности условий хранения. Кроме того, использование эвтектической смеси позволяет избежать проблем с расслаиванием лекарственного средства: в зависимости от температуры оно будет полностью твёрдым или полностью жидким.

С помощью правила рычага (рис. 5.6) можно рассчитать соотношение между массой твёрдой и жидкой фазы (если по оси  $X$  отложена массовая доля вещества  $B$ ). Из фигуративной точки  $k_i$  проведём ноду, найдём точки её пересечения с ликвидусом ( $l_i$ ) и с солидусом ( $s_i$ ). Соотношение между длиной отрезка  $l_i k_i$  и длиной отрезка  $k_i s_i$  равно соотношению массы твёрдой фазы к массе жидкой фазы. Действительно, чем ближе фигуративная точка к ликвидусу, тем меньше в системе кристаллов вещества  $B$ . Если по оси  $X$  отложена мольная доля вещества  $B$ , то с помощью правила рычага мы найдём соотношение между количеством одного из веществ в твёрдом состоянии и суммой количеств веществ в жидком состоянии. Запомнить правило рычага можно как правило «всё наоборот»: отрезок, включающий точку линии ликвидуса, символизирует твёрдую фазу, а отрезок, включающий точку линии солидуса — жидкую.



Рис. 5.6. Фазовая диаграмма плавления двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком и полной нерастворимостью в твёрдом состоянии с демонстрацией правила рычага

Следующий тип фазовой диаграммы двухкомпонентной системы — это диаграмма кипения в координатах  $p$ – $X$  для системы из двух летучих веществ с полной растворимостью в жидкой фазе (рис. 5.7). Сначала рассмотрим такую диаграмму состояния для идеального раствора и идеального газа. По оси  $X$  отложим мольную долю вещества  $B$ , по оси  $Y$  — внешнее давление. При низком внешнем давлении оба вещества существуют в газообразном состоянии, при достаточно высоком давлении — в жидком. Давление пара над идеальным раствором описывается законом Рауля.

Согласно закону Рауля, парциальное давление пара компонента раствора линейно зависит от мольной доли этого компонента в жидкости. Коэффициентом пропорциональности между давлением пара вещества и его мольной долей в растворе выступает давление пара этого вещества над чистой жидкостью при тех же условиях. Закон Рауля выполняется для всех

компонентов раствора. В двухкомпонентной системе общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений всех компонентов.

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A \quad \text{и} \quad P_B = P_B^0 \cdot X_B, \quad (5.11)$$

$$P_{\text{общее}} = P_A^0 \cdot X_A + P_B^0 \cdot X_B = P_B^0 \cdot X_B + P_A^0 \cdot (1 - X_B) = X_B \cdot (P_B^0 - P_A^0) + P_A^0$$

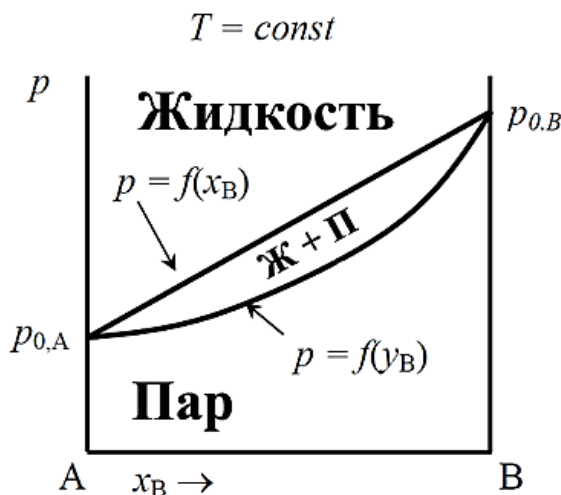


Рис. 5.7. Схематическая диаграмма кипения двухкомпонентной системы в координатах  $p$ - $X$  для идеального раствора

Судя по приведенному выше уравнению, зависимость между мольной долей вещества В в растворе и давлением пара над раствором должна быть линейной (уравнение сводится к привычной форме:  $y = kx + b$ ). Угол наклона прямой на графике (рис. 5.7) равен разности между величинами давления пара над двумя чистыми компонентами. Чем выше содержание более летучего компонента в жидкой фазе, тем большей величины достигает общее давление пара над раствором. Поскольку жидкость кипит тогда, когда внешнее давление равно давлению пара над ней, прямая линия на рис. 5.7 (кривая «пузырей») — это зависимость между содержанием компонента В в растворе и внешним давлением, при котором начинается процесс кипения, если мы постепенно понижаем давление над жидким раствором. Чем выше общее давление пара над раствором, тем при более высоком внешнем давлении закипит этот раствор. Чем меньше общее давление пара над раствором, тем сильнее нужно снизить давление над ним с целью достижения точки начала кипения.

Мольная доля компонента в смеси паров никогда не равна мольной доле того же компонента в смеси жидкостей (если два компонента имеют разные значения  $P^0$ ). Из закона Рауля можно вывести уравнение зависимости общего давления пара над раствором от мольной доли компонента В в смеси паров.

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A \quad \text{и} \quad P_B = P_B^0 \cdot X_B,$$

$$\begin{aligned}
Y_B &= P_B / (P_A + P_B) = (P_B^0 \cdot X_B) / P_{\text{общее}} \\
P_{\text{общее}} &= (P_B^0 \cdot X_B) / Y_B \\
P_{\text{общее}} &= X_B \cdot (P_B^0 - P_A^0) + P_A^0 \\
X_B &= (P_{\text{общее}} - P_A^0) / (P_B^0 - P_A^0) \\
P_{\text{общее}} &= (P_B^0 (P_{\text{общее}} - P_A^0)) / (Y_B (P_B^0 - P_A^0)) \\
P_{\text{общее}} \cdot Y_B (P_B^0 - P_A^0) - P_B^0 \cdot P_{\text{общее}} &= -P_B^0 \cdot P_A^0 \\
P_{\text{общее}} (Y_B (P_B^0 - P_A^0) - P_B^0) &= -P_B^0 \cdot P_A^0 \\
P_{\text{общее}} &= (P_A^0 \cdot P_B^0) / (P_B^0 + Y_B (P_A^0 - P_B^0)). \quad (5.12)
\end{aligned}$$

Согласно полученному уравнению, зависимость между мольной долей компонента В в смеси паров и общим давлением пара не может быть линейной, несмотря на то, что мы имеем дело с идеальным раствором. Тем не менее, для расчётов необходимо знать только значения  $P_A^0$  и  $P_B^0$ . Полученная линия называется «линией росы»: по ней можно определить, при каком внешнем давлении возникнут первые капли конденсата, если постепенно повышать давление в системе, состоящей из двух газов. Если расположить график этой нелинейной зависимости в той же самой системе координат, что и график линейной зависимости между общим давлением пара над раствором и мольной долей компонента В в растворе, получится  $p$ - $X$  диаграмма кипения двухкомпонентной системы. Две переменные одновременно отложены на оси  $X$ : и мольная доля компонента В в жидкой фазе, и мольная доля компонента В газовой фазе. Две переменные отложены одновременно и на оси  $Y$ : и внешнее давление, и давление пара над раствором.

На рис. 5.7 в верхней части диаграммы состояния (при высоком давлении) находится область существования жидкости: число компонентов равно двум, а число фаз — одной. В нижней части диаграммы состояния (при низком давлении) находится область существования пара: число компонентов равно двум, а число фаз — одной. Между двумя линиями (линией «росы» и линией «пузырей») на диаграмме состояния находится область сосуществования жидкости и пара. В этой области смесь веществ в жидком состоянии находится в равновесии со смесью тех же веществ в газообразном состоянии, а соотношения веществ в двух фазах не равны друг другу.

Если постепенно повышать давление в системе из двух газов, то в момент пересечения линии «росы» образуются первые капли жидкости, обогащённой менее летучим компонентом (веществом с более низким  $P^0$ ). Для идеальной системы значение давления, при котором это произойдёт, всегда выше, чем  $P^0$  для менее летучего вещества. Определить конкретное содержание вещества В в такой жидкости можно графически. Из фигуративной точки на линии «росы» надо провести ноду и опустить из точки её пересечения с линией «пузырей» перпендикуляр на ось  $X$ . По мере дальнейшего увеличения давления содержание компонента В в смеси паров

будет увеличиваться (согласно линии «росы»), так же как и содержание компонента В в смеси жидкостей (согласно линии «пузырей»). При этом пар будет обогащён более летучим компонентом (веществом В), а жидкость — менее летучим (компонентом А). Когда давление увеличится настолько, что будет достигнута точка пересечения общего состава системы с линией «пузырей», все пары перейдут в жидкое состояние. Дальнейшее увеличение давление не будет влиять на характер и количество фаз в системе.

Ещё раз подчеркнём, что с помощью фазовой диаграммы кипения можно найти состав жидкой и газовой фазы в случае попадания фигуративной точки в область между линиями «росы» и «пузырей».

Фазовые диаграммы кипения в координатах  $p$ - $X$  для реальных растворов можно разделить на четыре группы. На рис. 5.8, *a* приведена такая диаграмма для системы со слабыми положительными отклонениями от закона Рауля.

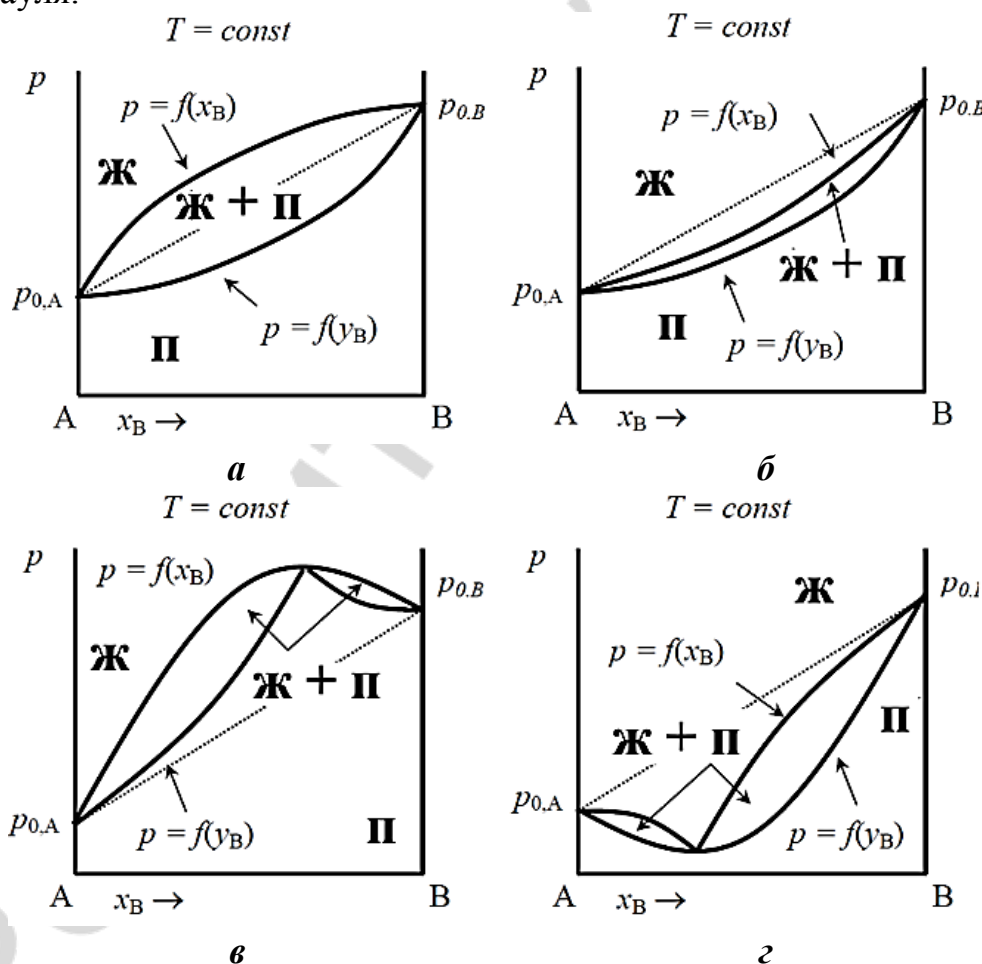


Рис. 5.8. Схематическая диаграмма кипения в координатах  $p$ - $X$  для двухкомпонентной системы:

*a* — со слабыми положительными отклонениями от закона Рауля; *б* — со слабыми отрицательными отклонениями от закона Рауля; *в* — с сильными положительными отклонениями от закона Рауля; *г* — с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля



На рис. 5.8, б приведена диаграмма со слабыми отрицательными отклонениями от закона Рауля. На обеих диаграммах линия «пузырей» не является линейной. При положительных отклонениях от закона Рауля область сосуществования паров с жидкостью расширяется (диаграмма в виде линзы), при отрицательных отклонениях — сужается (диаграмма в виде полумесяца).

Отклонения от закона Рауля считаются положительными, если давление пара над раствором выше, чем в том случае, если бы этот раствор был идеальным. По этой причине такая смесь жидкостей закипает при более высоком давлении, чем должна была бы по закону Рауля. Физической причиной положительного отклонения от закона Рауля является то, что молекулы (частицы) разных веществ взаимодействуют друг с другом в жидком состоянии слабее, чем одинаковые молекулы (частицы) взаимодействуют сами с собой. Фактически, если связи между молекулами двух разных веществ в жидкой фазе слабы, это облегчает их переход в газовую фазу. При этом, как правило, объём смеси двух веществ будет больше, чем сумма объёмов исходных веществ. Процесс образования раствора с положительными отклонениями от закона Рауля, как правило, будет эндотермическим: разрушаются более сильные связи между одинаковыми молекулами и возникают менее сильные связи между разными молекулами ( $\Delta H > 0$ ).

Если молекулы двух веществ в жидкой смеси образуют друг с другом более крепкие связи, чем связи внутри чистых веществ, то переход их в газообразное состояние будет затруднен — возникнут отрицательные отклонения от закона Рауля. При отрицательных отклонениях от закона Рауля давление пара над раствором ниже, чем должно было бы быть в случае образования идеального раствора того же состава; конечный объём меньше, чем сумма двух исходных объёмов; процесс сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ). Необходимо отметить, что отклонения считаются слабыми в том случае, если на линиях диаграммы состояния отсутствуют точки, лежащие ниже давления, при котором закипает менее летучий компонент, и точки, лежащие выше давления, при котором закипает более летучий компонент.

Сильные (значительные) отклонения от закона Рауля приводят к возникновению на диаграмме состояния пиков. Так, на диаграмме с сильными положительными отклонениями от закона Рауля (рис. 5.8, в) появляется максимум при определенном соотношении компонентов. На диаграмме с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля (рис. 5.8, г) появляется минимум, характерный для смеси определенного состава. В точках максимума и минимума встречаются обе линии: линия «пузырей» и линия «росы». Это означает, что жидкая смесь соответствующего состава полностью переходит в газообразное состояние при определённом внешнем давлении, а не в некотором диапазоне давлений, как все остальные

смеси. Называются такие смеси азеотропами. Состав пара, который образуется при кипении жидкости азеотропного состава, полностью равен составу жидкости. Область сосуществования смеси паров и жидкостей для азеотропа не характерна.

Диаграммы кипения двухкомпонентных систем в координатах  $p$ - $X$  не настолько часто используются в фармации, как диаграммы кипения в координатах  $T$ - $X$ . Если процесс кипения происходит при атмосферном давлении, мы можем считать его изобарным. Логично заключить, что жидкости с более высоким давлением пара (более летучие вещества) закипают при более низкой температуре, чем вещества с низким давлением пара (менее летучие вещества). Более летучим жидкостям достаточно небольшого повышения температуры, чтобы давление пара над ними стало равным атмосферному давлению, и они закипели. Менее летучие жидкости надо нагреть до более высокой температуры, чтобы давление пара над ними достигло атмосферного. В целом, диаграмма состояния в координатах  $T$ - $X$  является зеркальным отражением диаграммы состояния в координатах  $p$ - $X$ . Однако зеркало в данном случае является кривым. Зависимость между давлением пара над жидкостью и температурой является прямой, но не линейной. Вспомним уравнение Клайперона–Клаузиуса, согласно которому зависимость температуры кипения от внешнего давления является прямой, но не линейной: её производная снижается по мере увеличения температуры. Это означает, что зависимость между мольной долей одного из двух веществ в жидкой смеси и температурой кипения не является линейной даже для идеального раствора. Линия «пузырей» на  $T$ - $X$  диаграмме выгнута вниз (рис. 5.9). То есть, для идеального раствора диаграмма кипения в координатах  $T$ - $X$  имеет форму «линзы». Если мы знаем состав смеси, то с помощью диаграммы состояния мы можем выяснить, при какой температуре она начнёт кипеть, и при какой – закончит. Область существования исключительно жидкой фазы на  $T$ - $X$  диаграмме расположена внизу, область существования исключительно паров — вверху. Посередине находится область сосуществования смеси жидкостей и смеси их паров.

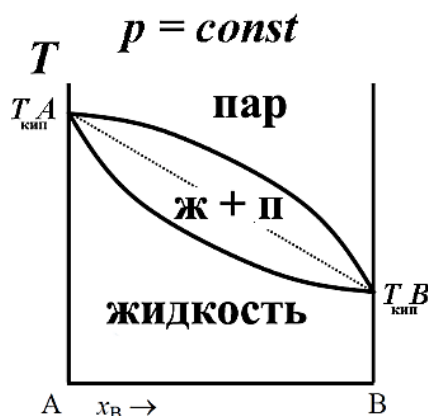


Рис. 5.9. Схематическая  $T$ - $X$  диаграмма кипения двухкомпонентной системы для идеального раствора

Если в системе имеются слабые положительные отклонения от закона Рауля, область сосуществования смеси жидкостей и смеси паров будет шире, чем для идеального раствора, но на линии «пузырей» при этом не будет минимума. Если в системе имеются слабые отрицательные отклонения от закона Рауля, область сосуществования смеси жидкостей со смесью паров будет более узкой, чем для идеального раствора.

С помощью  $T$ - $X$  диаграммы удобно объяснять процесс перегонки. Начнём с простой перегонки. Если мы постепенно нагреваем смесь двух жидкостей, имеющих разные температуры кипения, приближающуюся по своим свойствам к идеальному раствору, то при определенной температуре будет достигнута линия «пузырей». В точке начала кипения образуется смесь паров. Состав этой смеси паров можно определить графически: с помощью перпендикуляра к оси  $X$ , опущенного из точки пересечения ноды с линией «росы». Смесь паров будет обогащена более летучим компонентом. Далее, по мере нагревания системы, состав смеси жидкостей будет изменяться согласно линии «пузырей», а состав пара — согласно линии «росы». В тот момент, когда температура системы максимально приблизится к точке кипения менее летучего компонента (но не достигнет её), в жидкой фазе останется практически чистый менее летучий компонент. При достижении точки кипения менее летучего компонента система перейдёт в газообразное состояние. Так что для получения наибольшего объёма практически чистого менее летучего компонента необходимо вовремя останавливать процесс повышения температуры. При этом можно очистить часть менее летучего компонента от более летучего, но более летучий компонент очистить не удастся даже частично.

Фракционная перегонка позволяет очистить оба компонента смеси друг от друга. Принцип фракционной перегонки заключается в том, чтобы каждый раз собирать полученный в точке начала кипения смеси пар, конденсировать его и снова доводить до температуры кипения. С каждым циклом состав конденсата будет обогащаться более летучим компонентом. Исходная смесь жидкостей при этом должна постепенно нагреваться — новые порции пара должны собираться и охлаждаться, чтобы потом закипеть опять. Проведение нескольких циклов фракционной перегонки позволяет получить практически чистый менее летучий компонент (в жидкой фазе) и практически чистый более летучий компонент (в конденсате). Совместить все эти процессы позволяет ректификационная колонна (рис. 5.10).

Смесь жидкостей кипит в бойлере. Образующийся пар поднимается по ректификационной колонне и конденсируется на тарелках. В процессе конденсации выделяется теплота. Благодаря этому конденсат на расположенных рядом тарелках опять закипает с выделением пара, который обогащен более летучим компонентом. Через отверстия в тарелках конденсат стекает обратно в бойлер и снова кипит. До вершины колонны доходит

практически чистый пар более летучего компонента, который затем проходит через конденсатор (охлаждающее устройство), и собирается в жидком виде. В бойлере же остаётся практически чистый менее летучий компонент.

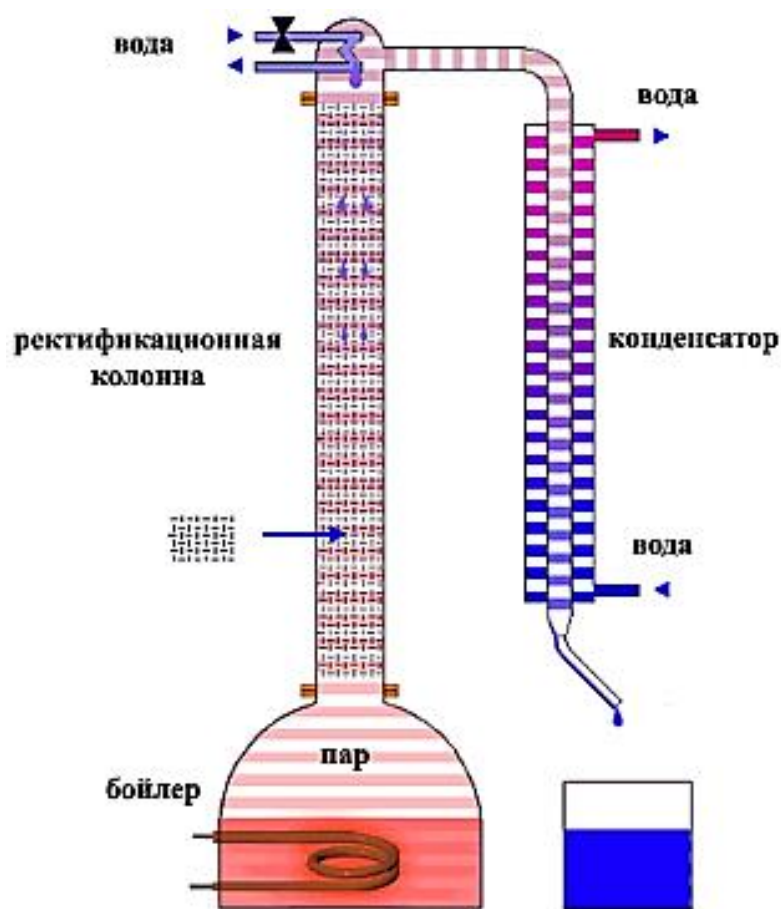


Рис. 5.10. Схема ректификационной колонны и процесса ректификации

С помощью ректификационной колонны можно практически полностью разделить две жидкости только в том случае, если они не образуют азеотроп. Если же отклонения от закона Рауля для данной смеси значительны, то в результате ректификации получится один из чистых компонентов и азеотроп. В случае сильных положительных отклонений от закона Рауля смесь разделится на один чистый компонент и на азеотроп, кипящий при температуре более низкой, чем температура кипения менее летучего компонента (рис. 5.11, а). В случае сильных отрицательных отклонений от закона Рауля смесь разделится на один чистый компонент и на азеотроп, кипящий при температуре более высокой, чем температура кипения более летучего компонента (рис. 5.11, б).

Если две жидкости не растворимы друг в друге, закон Рауля не работает. Давление пара над смесью двух нерастворимых друг в друге жидкостей равно сумме давлений пара над каждой из них в чистом виде. Температура начала кипения для смеси двух нерастворимых жидкостей всегда

одинакова вне зависимости от состава. Температура полного перехода жидкостей в газообразное состояние (температура начала конденсации) для них, тем не менее, зависит от состава системы. Эта температура может быть ниже, чем температура кипения менее летучей жидкости. Этот феномен используется для перегонки с водяным паром смеси гидрофобных органических жидкостей. Диаграмма кипения такой системы (нерастворимость в жидком состоянии и полная растворимость в газообразном) аналогична диаграмме плавления системы с полной нерастворимостью компонентов в твёрдом состоянии и полной растворимостью в жидком. Если органическая жидкость разлагается при высокой температуре, её невозможно перевести в газообразное состояние. Поскольку температура кипения для смеси несмешивающихся жидкостей ниже, чем для чистых веществ, в подобной смеси органические вещества перейдут в газообразное состояние при более низкой температуре, а, следовательно, смогут быть подвергнуты перегонке.

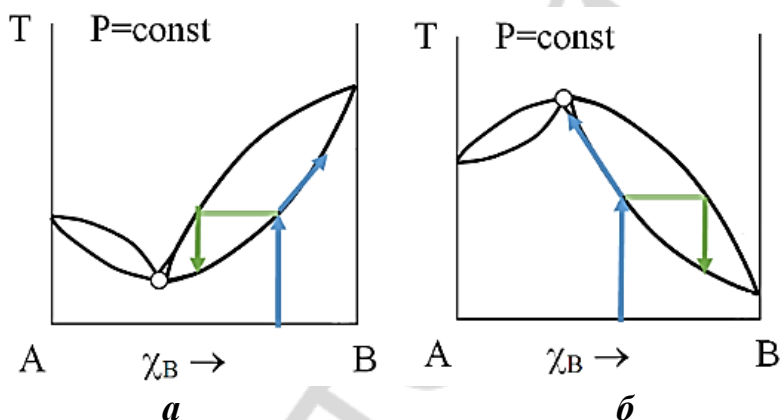


Рис. 5.11. Схематическая диаграмма кипения двухкомпонентной системы в координатах  $T$ - $X$  с азеотропом, кипящим при более низкой температуре, чем температура кипения менее летучего компонента (*a*), и с азеотропом, кипящим при более высокой температуре, чем температура кипения более летучего компонента (*б*)

Если два вещества частично растворимы друг в друге в жидком виде, на диаграмме состояния будет область существования расслаивающихся жидкостей. Можно сказать, что такая диаграмма представляет собой диаграмму растворимости. По ней можно определить, при какой температуре произойдёт расслоение жидкостей в системе определенного состава. Расслаивающиеся жидкости представляют собой насыщенный раствор жидкости А в жидкости В и насыщенный раствор жидкости В в жидкости А. Можно выделить четыре типа таких диаграмм. На диаграмме с нижней критической температурой (рис. 5.12, *a*) видно, что по мере снижения температуры растворимость жидкостей друг в друге увеличивается. При температуре ниже критической жидкости становятся полностью растворимы друг в друге. На диаграмме с верхней критической температурой (рис. 5.12, *б*) видно, что растворимость жидкостей друг в друге увеличива-

ется по мере роста температуры. При температуре выше критической они становятся неограниченно растворимыми друг в друге. Если на диаграмме присутствуют и верхняя, и нижняя критическая температуры, растворимость жидкостей друг в друге нарушается только в определенном диапазоне температур и концентраций (рис. 5.12, в). Критические точки на такой диаграмме могут отсутствовать вообще (рис. 5.12, г). Отсутствие верхней критической точки означает, что система переходит в газообразное состояние так и не достигнув неограниченной растворимости в жидком виде. Отсутствие нижней критической точки означает, что система замерзает до наступления неограниченной растворимости в жидком состоянии.

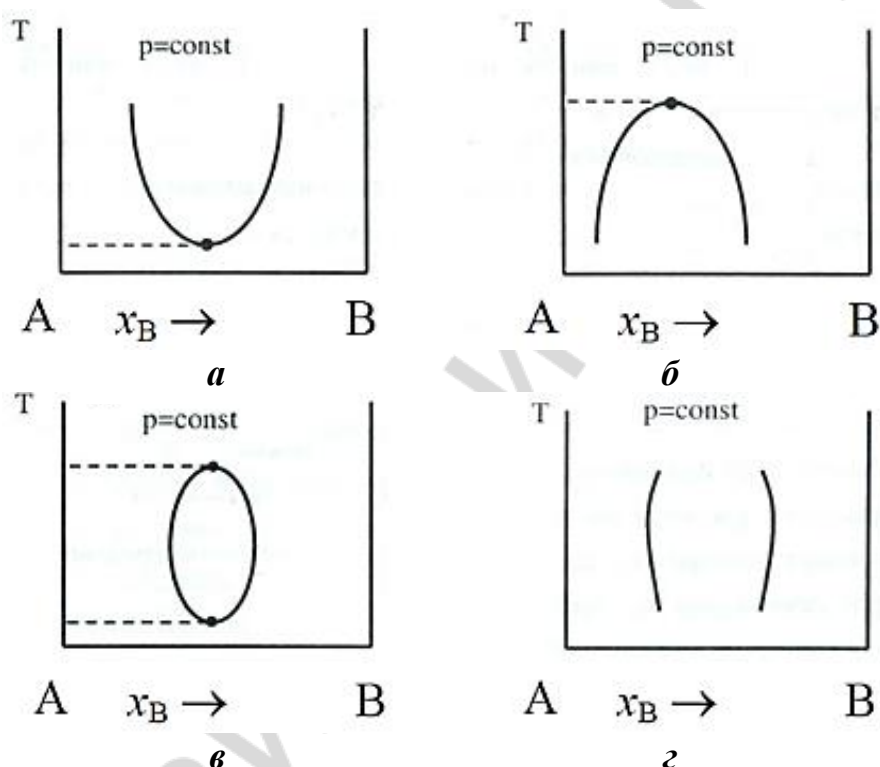


Рис. 5.12.  $T$ - $x$  диаграмма состояния жидкостей с ограниченной растворимостью:  $a$  — с нижней критической температурой;  $б$  — с верхней критической температурой;  $в$  — с верхней и нижней критическими температурами;  $г$  — без верхней и нижней критических температур

Область существования расслаивающихся жидкостей может присутствовать на диаграмме кипения. В таком случае на диаграмме состояния появляются шесть областей (рис. 5.13). В области 1 существует смесь паров, в области 2 сосуществуют смесь паров и жидкий компонент А, в области 3 — смесь паров и жидкий компонент В, в области 4 — истинный жидкий раствор компонента В в компоненте А, в области 5 — истинный жидкий раствор компонента А в компоненте В, в области 6 — две расслаивающиеся жидкости. Интересно отметить, что на диаграмме с рис. 5.13 присутствует точка кипения азеотропной смеси (А).

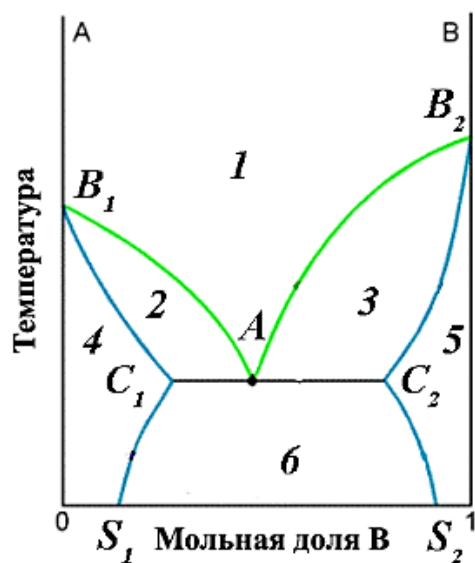


Рис. 5.13. Диаграмма кипения в координатах  $T$ - $X$  для системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии

Два компонента могут реагировать друг с другом и образовывать продукт. В таком случае диаграмма состояния будет ещё более сложной: комбинацией диаграммы состояния системы из компонента  $A$  и продукта его реакции с веществом  $B$  и диаграммы состояния вещества  $B$  и продукта его реакции с компонентом  $A$ .

### СИТУАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ

1. Проанализируйте диаграмму кипения в координатах  $T$ - $X$  для системы, состоящей из воды и азотной кислоты (рис. 5.14). Опишите каждую линию, область и точку, определите состав азеотропа, вычислите состав пара, образующегося при кипении раствора с массовой долей азотной кислоты 61 %. Какие отклонения от закона Рауля существуют в этой системе?

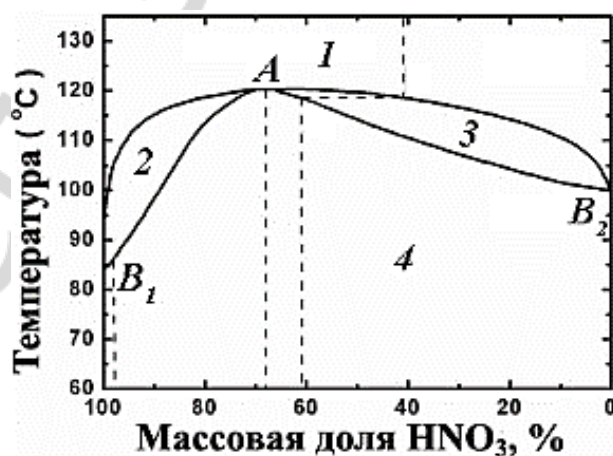


Рис. 5.14. Схематическая диаграмма кипения в координатах  $T$ - $X$  для системы, состоящей из азотной кислоты и воды

2. Проанализируйте диаграмму кипения в координатах  $T$ – $X$  для системы, состоящей из воды и этанола (рис. 5.15). Опишите каждую линию, область и точку, определите состав азеотропа, вычислите состав пара, образующегося при кипении раствора с массовой долей этанола 40 %. Какие отклонения от закона Рауля существуют в этой системе?

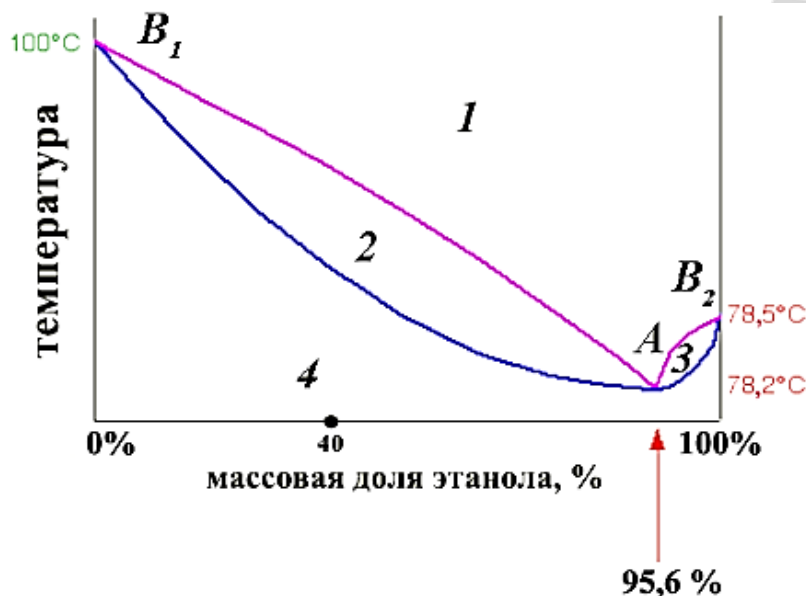


Рис. 5.15. Схематическая диаграмма кипения в координатах  $T$ – $X$  для системы, состоящей из этанола и воды

### 5.3 ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Процесс экстракции широко используется в фармацевтике. С помощью экстракции можно извлечь биологически активные вещества из сырья и перевести их в подходящий растворитель. Механизм экстракции является предметом изучения физической химии. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями определяется законом распределения. Этот закон выводится на основании постулата о том, что химический потенциал вещества в одном растворителе должен быть равен его химическому потенциалу в другом растворителе в условиях химического равновесия:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}.$$

Химический потенциал равен сумме мольной энергии Гиббса (в изобарно-изотермических условиях) и  $RT \ln a$ , где  $a$  — это активность вещества в данной смеси. Соотношение активностей одного и того же вещества в двух растворителях можно рассчитать с помощью уравнения для вычисления химического потенциала вещества в растворе:

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}.$$

$$\ln(a_3^I/a_3^{II}) = (\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}) / (R \cdot T). \quad (5.13)$$



В приведенном выше уравнении используется химический потенциал вещества в первом растворителе ( $\mu_3^{0I}$  — при концентрации 1 моль/л в стандартных условиях) и во втором растворителе ( $\mu_3^{0II}$  — при концентрации 1 моль/л в стандартных условиях). Если значения  $\mu_3^{0I}$  и  $\mu_3^{0II}$  не равны друг другу, равенство химических потенциалов будет наблюдаться при соотношении активностей, отличном от соотношения 1:1. Само по себе соотношение активностей вещества в двух растворителях является величиной постоянной, зависящей от того, как именно растворённое вещество взаимодействует с одним и с другим растворителем. Чем выше аффинность вещества к одному из двух растворителей, тем большая часть этого вещества будет растворяться в нём, а не в другом растворителе.

Соотношение между  $a_3^I$  и  $a_3^{II}$  известно как термодинамическая константа распределения ( $K^0$ ).

Сформулировать закон распределения можно следующим образом. Третий компонент, добавленный к системе из двух несмешивающихся жидкостей, распределяется между ними в определённом соотношении, постоянном при данной температуре.

Активность — это произведение концентрации ( $C$ ) и коэффициента активности ( $f_a$ ). Более привычно использовать в расчётах не соотношение активностей, а соотношение концентраций. Этот показатель известен как коэффициент распределения ( $D$ ).

$$D = C_3^I / C_3^{II}. \quad (5.14)$$

Термодинамическая константа распределения и коэффициент распределения связаны друг с другом с помощью соотношения коэффициентов активности вещества в каждом из двух растворителей.

$$K^0 = D \cdot (f_{a3}^I / f_{a3}^{II}). \quad (5.15)$$

Если предположить, что раствор вещества в каждом из двух растворителей идеален, то активность будет равна концентрации, а константа распределения — коэффициенту распределения. Это допущение можно сделать в том случае, если концентрация вещества в обоих растворителях является достаточно низкой.

Обычно во время экстракции третий компонент извлекается из водного раствора в органический растворитель. Имеет смысл рассчитывать такой показатель, как коэффициент извлечения  $\alpha$  — отношение количества вещества в органической фазе к общему количеству вещества в системе. Рассчитать коэффициент извлечения можно с помощью коэффициента распределения.

$$\alpha = n_{(орг)} / (n_{(водн)} + n_{(орг)});$$

$$\alpha = C_{орг} \cdot V_{орг} / (C_{водн} \cdot V_{водн} + C_{орг} \cdot V_{орг});$$

$$\alpha = C_{орг} \cdot V_{орг} / C_{орг} \cdot V_{орг} (1 + C_{водн} \cdot V_{водн} / C_{орг} \cdot V_{орг}).$$

А теперь подставим в это выражение коэффициент распределения:

$$\alpha = 1 / (1 + V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}})). \quad (5.16)$$

Действительно, чем больше коэффициент распределения и чем больше объём органического растворителя, тем выше будет количество вещества в органической фазе. Эффективным способом экономии органического растворителя является фракционная экстракция, заключающаяся в многократном повторении экстракции из одной и той же пробы с использованием небольшого объёма органического растворителя.

Модифицируем ещё раз уравнение для расчёта коэффициента извлечения:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 / ((D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}) / D \cdot V_{\text{орг}}). \\ \alpha &= D \cdot V_{\text{орг}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}). \end{aligned} \quad (5.17)$$

Мольная доля вещества в водном растворе равна  $1 - \alpha$ , рассчитать её можно по тому же уравнению:

$$\begin{aligned} 1 - \alpha &= 1 - (D \cdot V_{\text{орг}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})). \\ 1 - \alpha &= (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}} - D \cdot V_{\text{орг}}) / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}). \\ 1 - \alpha &= V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}}). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Каждый новый раунд экстракции приводит к снижению значения  $1 - \alpha$ . Если мы повторим процедуру экстракции  $z$  раз при изначальном количестве вещества в водном растворе, равном  $n^0$ , то рассчитать количество вещества, оставшегося в водном растворе ( $n_{\text{водн}}$ ), можно по следующему уравнению:

$$n_{\text{водн}} = n^0 \cdot (1 - \alpha)^z = n^0 \cdot [V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})]^z. \quad (5.19)$$

Общее количество извлеченного в органическую фазу вещества после  $z$ -кратной экстракции можно найти по модифицированному уравнению:

$$n_{\text{орг}} = n^0 - n_{\text{водн}} = n^0 (1 - [V_{\text{водн}} / (D \cdot V_{\text{орг}} + V_{\text{водн}})]^z). \quad (5.20)$$

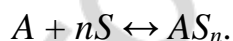
Для перевода количества извлеченного вещества в массу необходимо умножить полученный по формуле (5.20) результат на молярную массу вещества. Часто в задачах на экстракцию используется не молярная концентрация (моль/л), а массовая (в г/л). Коэффициент распределения при использовании массовой концентрации равен таковому при использовании концентрации молярной. В таком случае можно заменить количество вещества в формулах (5.19) и (5.20) на массу.

Экстракцию удобно проводить в делительной воронке. Такая воронка сверху закрывается крышкой, а снизу — краном. Для экстракции вещества из раствора в новый растворитель в воронку нужно залить определенный объём исходного раствора, добавить туда определённый объём нового растворителя, закрыть крышку и осторожно перемешать, но не взбалтывать.

Жидкости при этом не должны образовывать эмульсию. Так как эмульсия может существовать несколько дней, лучше не дожидаться момента её расслоения, а разделить жидкости путём центрифугирования. Смысл процедуры экстракции заключается именно в том, чтобы отделить одну из двух фаз от другой. Обычно мениск на границе раздела фаз выгнут в сторону водного раствора. Для отделения нижней фракции необходимо открыть кран и собрать её. Закрыть кран необходимо в тот момент, когда одна фаза уже вытекла, а вторая — нет.

Существуют автоматические экстракторы, предназначенные для выделения веществ из твёрдой фазы. Примером может служить экстрактор Сокслета, принцип работы которого изложен ниже. Растворитель кипит в бойлере, пар его поднимается вверх и конденсируется. Образующаяся жидкость стекает в контейнер, содержащий сырьё в твёрдом состоянии. В контейнере жидкость накапливается до определённого объёма — происходит, собственно, экстракция. Избыточная жидкость вытекает из контейнера обратно в бойлер. Если извлекаемое вещество кипит при более низкой температуре, чем растворитель, оно будет накапливаться в бойлере.

Коэффициент распределения связан с константой химического равновесия процесса, протекающего в момент перехода вещества из одной фазы в другую. Например, если вещество  $A$  образует связи с несколькими ( $n$ ) молекулами органического растворителя ( $S$ ), но не образует их с молекулами воды, то процесс перехода из водного раствора в органический описывается следующим уравнением:



Константа равновесия для обратного процесса (разрушения комплекса  $A$  с молекулами  $S$ ) описывается уравнением:

$$K_p = ([A] \cdot [S]^n) / [AS_n].$$

Коэффициент распределения в таком случае равен отношению  $[AS_n]$  к  $[A]$ , что позволяет переписать уравнение:

$$K_p = [S]^n / D.$$

Концентрация органического растворителя в случае предельно низкой концентрации растворённого вещества в нём — это отношение его количества к занимаемому объёму (величина, обратная молярному объёму растворителя). Именно так мы можем объяснить постоянство величины коэффициента распределения. Если же количество растворённого вещества в органическом растворителе велико, то его объём уже нельзя игнорировать — коэффициент распределения перестаёт быть постоянной величиной.

Используя полученное уравнение, мы можем рассчитать координационное число нашего вещества в органической фазе (т. е. величину  $n$ ):

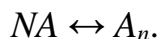
$$D = [S]^n \cdot (1/K_p).$$

Воспользуемся логарифмической формой уравнения:

$$\lg D = n \cdot \lg[S] + \lg(1/K_p).$$

В этом уравнении  $\lg D$  линейно зависит от  $\lg[S]$ . Угол наклона этой прямой и есть величина  $n$ .

Ещё один пример установления связи между коэффициентом распределения и константой равновесия — это процесс олигомеризации молекул в одной из фаз. Допустим, в воде молекулы растворённого вещества не связываются друг с другом, а в органическом растворителе образуют олигомеры состава  $A_n$ :



Тогда уравнение для расчёта константы равновесия для процесса диссоциации этих олигомеров запишется в следующем виде:

$$K_p = [A]^n / [A_n].$$

В логарифмической форме:

$$\lg[A_n] = n \cdot \lg[A] - \lg K_p.$$

Введём коэффициент распределения в это уравнение:

$$\lg(D \cdot [A]) = n \cdot \lg[A] - \lg K_p;$$

$$\lg D + \lg[A] = n \cdot \lg[A] - \lg K_p;$$

$$\lg D = (n - 1) \lg[A] - \lg K_p.$$

Чтобы использовать это уравнение, необходимо построить график соответствующей зависимости между логарифмом коэффициента распределения и логарифмом концентрации вещества в водном растворе. Угол наклона этой зависимости равен  $n - 1$ . Так можно найти порядок олигомеров (ассоциатов) молекул данного вещества в органической фазе с помощью экстракции.

Физико-химические процессы, происходящие при переходе вещества из одной фазы в другую, могут быть гораздо более сложными, что будет затруднять использование описанного выше метода для изучения их механизма. Так, в случае если электролит диссоциирует в водном растворе полностью, а в органической фазе не диссоциирует вообще, то константа диссоциации будет равна константе распределения. Если же электролит имеет разные константы диссоциации в разных растворителях, то ни одна из этих констант не будет соответствовать константе распределения. В таком случае переходить из одной фазы в другую будут молекулы вещества, а не сольватированные ионы. По этой причине концентрацию таких недиссоциированных молекул в каждой фазе рассчитывают с помощью степени диссоциации и только потом получают коэффициент распределения.

$$D = [C_{\text{орг}}(1 - \alpha_{\text{орг}})] / [C_{\text{водн}}(1 - \alpha_{\text{водн}})]. \quad (5.21)$$

Если в органической фазе электролит не диссоциирует вообще, то формула (5.21) упрощается.

$$D = C_{\text{орг}} / [C_{\text{водн}}(1 - \alpha_{\text{водн}})]. \quad (5.22)$$

Такой термин, как «экстракция» для провизора имеет гораздо более широкий смысл, чем тот, который вкладывают в него химики. Если с точки зрения физической химии экстракция — это переход вещества из одного раствора в другой, то с точки зрения фармацевтической технологии — это и измельчение сырья, и подготовка экстрагента, и экстракция, и фильтрация, и высушивание экстракта, и замена растворителя, и стандартизация с последующей упаковкой. Простейший вид экстракции — это приготовление водных отваров и настоев из растительного сырья. В дистиллированную воду при этом будут переходить гидрофильные вещества. Все водные экстракты (за некоторыми исключениями) получают путём нагревания на кипящей водяной бане, причем настои — в течение 15 минут, а отвары — в течение 30 минут. После экстрагирования на кипящей водяной бане продолжают экстрагирование при комнатной температуре в течение 10–45 минут. Затем раствор процеживают в мерный цилиндр, отжимая растительное сырьё, и добавляют воду до требуемого объема в прописи. Если в качестве экстрагента выступает спирт (чаще водный раствор спирта определённой концентрации), то финальный продукт называется настойкой. Для приготовления настойки нагревание на водяной бане не требуется. В спиртовой раствор из растительного сырья хорошо выходят более гидрофобные вещества, такие как алкалоиды.

**Пример 1.** Фенол находится в нормальном молекулярном состоянии в воде и в амиловом спирте, т. е. нет ни диссоциации, ни ассоциации фенола. При 25 °С раствор, содержащий 10,53 г/дм<sup>3</sup> фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г/дм<sup>3</sup> фенола. Определите массу фенола, которая может быть получена из водного раствора объемом 0,5 дм<sup>3</sup> с концентрацией 37,6 г/дм<sup>3</sup> двукратным экстрагированием амиловым спиртом. Для каждого экстрагирования берется по 0,1 дм<sup>3</sup> амилового спирта.

Дано:

$$C^0(\text{фенол}) = 10,53 \text{ г/дм}^3$$

$$C^B(\text{фенол}) = 0,658 \text{ г/дм}^3$$

$$V(\text{вода}) = 0,5 \text{ дм}^3$$

$$C(\text{фенол}) = 37,6 \text{ г/дм}^3$$

$$V(\text{амиловый спирт}) = 0,1 \text{ дм}^3$$

---


$$m(\text{фенол}) - ?$$

Решение:

1. Определяем коэффициент распределения

между водой и амиловым спиртом  $D = \frac{C^0}{C^B}$ ,

где  $C^0$  — концентрация фенола в органической фазе;  $C^B$  — в водной фазе

$$D = \frac{10,53}{0,658} = 16.$$

2. Определяем исходную массу фенола в водном растворе:

$$m_0 = CV_1 = 37,6 \cdot 0,5 = 18,8 \text{ (г)}$$

3. По формуле  $m_1 = m_0 \left( \frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^z$ , где  $z = 2$  в нашем случае, рассчитываем массу оставшегося фенола в водном растворе после двукратного экстрагирования:

$$m_1 = 18,8 \left( \frac{0,5}{16 \cdot 0,1 + 0,5} \right)^2 = 18,8 \cdot 0,0566 = 1,065 \text{ (г)}$$

4. Полученная масса фенола из водного раствора равна:

$$m_{(\text{фенол})} = 18,8 - 1,07 = 17,73 \text{ (г)}$$

*Ответ:* 17,73 г.

### ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

#### Тема «Термодинамика фазовых превращений»

**1. Число фаз в равновесной системе  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})} = \text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$**

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

**2. Число независимых компонентов в равновесной системе  $\text{N}_{2(\text{г})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})} = 2 \text{NH}_{3(\text{г})}$ , полученной в результате смешения 2 моль азота и 5 моль аммиака, равно:**

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

**3. Наибольшее число различных фаз, которые могут сосуществовать в равновесии в двухкомпонентной гетерогенной системе, на которую из внешних условий влияют только температура и давление:**

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

**4. Наибольшее число различных фаз, которые могут сосуществовать в равновесии в двухкомпонентной гетерогенной системе, на которую из внешних условий влияют только температура (давление постоянно), равно:**

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

**5. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса описывает зависимость равновесного давления от температуры для:**

- а) однокомпонентной однофазной системы;
- б) однокомпонентной двухфазной системы;
- в) двухкомпонентной однофазной системы;
- г) двухкомпонентной двухфазной системы;
- д) двухкомпонентной трехфазной системы.

**6. Установите соответствие между видом уравнения Клайперона–Клаузиуса и его применением:**

- |  |  |
|--|--|
| а) $dp / dT = \Delta S_{ф.п.} / \Delta V_{ф.п.}$     | 1) частный случай уравнения Клайперона–Клаузиуса, справедливый для равновесий между конденсированными фазами;                    |
| б) $d \ln p / dT = \Delta H_{ф.п.} / RT^2$           | 2) общий вид уравнения Клайперона–Клаузиуса, справедливый для всех однокомпонентных двухфазных систем, находящихся в равновесии; |
| в) $dT / dp \approx T \Delta V_{пл} / \Delta H_{пл}$ | 3) частный случай уравнения Клайперона–Клаузиуса, справедливый для равновесий с участием пара.                                   |

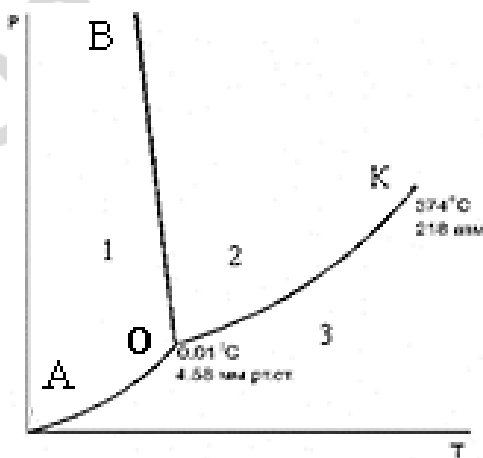
**7. Какой фактор обуславливает отрицательное значение  $dp/dT$  в уравнении Клайперона–Клаузиуса для кривой плавления воды?**

- а) положительная молярная теплота (энтальпия) фазового перехода процесса плавления;
- б) отрицательная молярная теплота (энтальпия) фазового перехода процесса плавления;
- в) объем твердой фазы больше объема жидкой;
- г) объем твердой фазы меньше объема жидкой.

**8. Соотнесите номер области диаграммы состояния воды с агрегатным состоянием воды в данной области:**

- а) твердое состояние;
- б) жидкое состояние;
- в) газообразное состояние.

Диаграмма состояния воды при невысоких давлениях:



**9. Соотнесите нижеуказанные кривые на диаграмме состояния воды с зависимостью, которую они описывают:**

- а) АО; 1) зависимость температуры плавления льда (замерзания воды) от внешнего давления;
- б) ОК; 2) зависимость равновесного давления водяного пара над льдом от температуры;
- в) ОВ. 3) зависимость давления насыщенного пара над твердой фазой воды от температуры;
- 4) зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой воды от температуры;
- 5) зависимость температуры кипения воды от давления.

**10. Укажите на диаграмме состояния воды: а) тройную точку; б) критическую точку:**

- 1) С; 2) О; 3) D; 4) К.

**11. Укажите выражения, правильно характеризующие область 2 на вышеуказанной диаграмме состояния воды:**

- а) в данной области система является однофазной;
- б) в данной области система обладает одной степенью свободы;
- в) в данной области система дивариантна;
- г) можно одновременно менять и температуру, и давление без изменения числа и вида фаз;
- д) произвольно можно изменять или только температуру, или только давление.

**12. Укажите выражения, правильно характеризующие кривую АО на вышеуказанной диаграмме состояния воды:**

- а) кривая соответствует одной фазе;
- б) на кривой находятся три фазы: твердая, жидкая, газообразная;
- в) на кривой находятся две фазы: твердая и жидкая;
- г) на кривой находятся две фазы: твердая и газообразная;
- д) на кривой возможно в некоторых пределах изменять или только температуру, или только давление (система моновариантна).

**13. Охарактеризуйте тройную точку воды, система в этой точке моновариантна:**

- а) соответствует условиям равновесия между паром, льдом и жидкой водой;
- б) соответствует условия равновесия между паром и льдом;
- в) соответствует условиям равновесия между льдом и жидкой водой;
- д) в этой точке нельзя изменить ни одного из параметров системы без изменения числа фаз.



14. Укажите область применимости уравнения  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  при

описании двухфазных равновесий в однокомпонентных системах:

- а) равновесия с участием пара вблизи критической точки;
- б) равновесия с участием пара, рассматриваемого как идеальный газ;
- в) равновесия с участием пара, рассматриваемого как идеальный газ, при условиях, далеких от критической точки;
- г) равновесия твёрдой и жидкой фаз;
- д) равновесия любых двух фаз.

15. Выберите правую часть уравнения, описывающего ход линии моновариантного равновесия на  $p$ - $T$ -диаграмме состояния для однокомпонентной двухфазной системы, соответствующую левой части  $dp/dT$ :

- а)  $\frac{\Delta H}{T}$ ;
- б)  $\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ ;
- в)  $\frac{\Delta H}{RT}$ ;
- г)  $\frac{\Delta H}{RT^2}$ ;
- д)  $\frac{\Delta H}{T\Delta V}$ ;
- е)  $\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ .

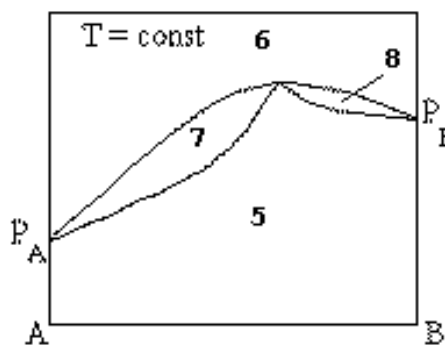
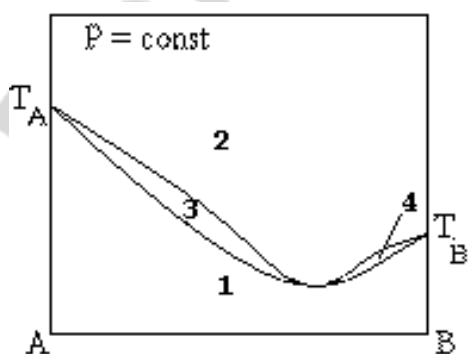
16. Выберите правую часть уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, соответствующую левой части  $\ln(p_2/p_1) =$

- а)  $\frac{\Delta H}{T}$ ;
- б)  $\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ ;
- в)  $\frac{\Delta H}{T\Delta V}$ ;
- г)  $\frac{\Delta H}{RT}$ ;
- д)  $\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ .

17. Соотнесите нижеуказанные фазы с номером(ами) области(ей) на диаграмме кипения бинарных систем:

- а) однофазные области, выражающие состояние жидкости;
- б) однофазные области, выражающие состояние газа;
- в) двухфазные области.

Диаграмма кипения бинарных систем



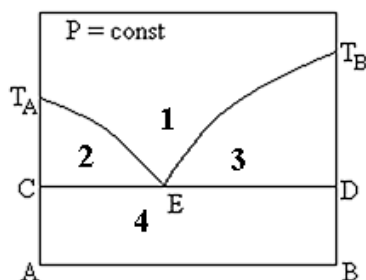
**18. Соотнесите номер области на диаграмме кипения бинарных систем с условной вариантностью состояния бинарной системы в данной области:**

- |               |       |
|---------------|-------|
| а) область 2; | 1) 0; |
| б) область 5; | 2) 1; |
| в) область 8; | 3) 2; |
| г) область 3; | 4) 3. |

**19. Укажите двухфазные области на диаграмме плавкости:**

- а) 1;    б) 2;    в) 3;    г) 4.

Диаграмма плавкости бинарной системы АВ имеет вид:



**20. Соотнесите номер области на диаграмме плавкости бинарных систем с условной вариантностью состояния бинарной системы в данной области:**

- |               |       |
|---------------|-------|
| а) область 1; | 1) 0; |
| б) область 2; | 2) 1; |
| в) область 3; | 3) 2; |
| г) область 4; | 4) 3. |

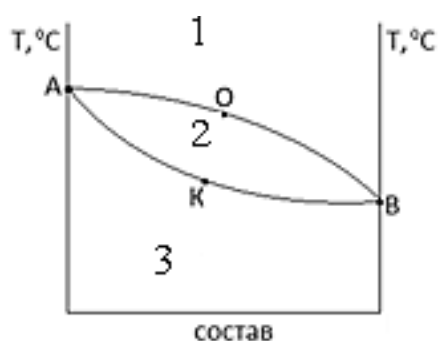
**21. Укажите выражения, правильно характеризующие область 1 на вышеуказанной диаграмме плавкости бинарной системы:**

- а) в данной области система является гомогенной;
- б) в данной области система обладает одной степенью свободы;
- в) в данной области система является однофазной (жидкой);
- г) в данной зоне можно произвольно менять температуру и состав, не изменяя этим числа и характера фаз;
- д) произвольно можно изменять или только температуру, или только состав жидкой фазы.

**22. Установите соответствие между кривой на диаграмме кипения и зависимостью, которую они описывают:**

- |                |  |
|----------------|--|
| а) кривая АОВ; | 1) кривая зависимости температуры конденсации пара от его состава;         |
| б) кривая АКВ. | 2) кривая зависимости температуры плавления раствора от его состава;       |
|                | 3) кривая зависимости температуры кипения жидкого раствора от его состава. |

Диаграмма кипения идеального раствора имеет вид:



**23. В соответствии с первым законом Коновалова в бинарной системе «жидкость–пар»:**

- а) пар всегда находится при большей температуре, чем равновесная жидкость;
- б) равновесные жидкость и пар всегда имеют одинаковую концентрацию компонентов;
- в) пар по сравнению с жидкостью всегда обогащен более летучим компонентом;
- г) пар по сравнению с жидкостью всегда богаче компонентом с меньшей плотностью;
- д) пар по сравнению с жидкостью всегда богаче компонентом, прибавление которого к равновесной системе повышает общее давление (снижает температуру кипения).

**24. В соответствии со вторым законом Коновалова в бинарной системе «жидкость–пар»:**

- а) равновесные жидкость и пар всегда имеют одинаковую концентрацию компонентов;
- б) пар по сравнению с жидкостью всегда обогащен более летучим компонентом;
- в) пар по сравнению с жидкостью всегда богаче компонентом, прибавление которого к равновесной системе повышает общее давление (снижает температуру кипения);
- г) при концентрации 50 % система подвергается перегонке без изменения состава;
- д) в точках экстремума температуры (при  $P = \text{const}$ ) или давления (при  $T = \text{const}$ ) составы равновесных фаз совпадают.

**25. В бинарной системе А-В с полной растворимостью реализовано равновесие «жидкость–пар», на диаграмме выражающееся коннодой.**

- а) отношение количества вещества компонентов в равновесном паре выражается ...
- б) отношение количества вещества компонентов в равновесных жидкостях выражается ...

**26. Жидкости, которые в пределах определенных концентраций и температур образуют одну гомогенную фазу, а в области других концентраций и температур образуют двухфазную гетерогенную систему, называются ... жидкостями.**

**27. Процесс разделения жидких смесей, основанный на различиях в температурах кипения компонентов и в составах жидкостей и пара, называется ...**

**28. Процесс переноса растворенного вещества из водной фазы в несмешивающуюся с ней органическую фазу называется ...**

**29. Для извлечения из раствора вещества методом экстракции применяются растворители:**

а) не смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется хуже, чем в первом растворителе;

б) хорошо смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе;

в) хорошо смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется хуже, чем в первом растворителе;

г) не смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе.

**30. При приготовлении настоев и отваров дистиллированная вода не подходит для извлечения из растительного сырья:**

а) растительных камедей;

б) сапонинов;

в) алкалоидов;

г) хорошо подходит для любых извлечений.

**31. Укажите факторы, влияющие на значения: а) константы равновесия; б) коэффициента распределения:**

1) концентрация;

2) температура;

3) природа составляющих компонентов.

**32. Формула для расчета степени извлечения ( $\alpha$ ) после  $z$  экстракций ( $V_1$  — объем экстрагируемого раствора (водная фаза),  $V_2$  — объем экстрагента (органическая фаза),  $K$  — коэффициент распределения):**

$$\text{а) } \alpha = 1 - \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^z; \quad \text{в) } \alpha = \left( \frac{V_2}{V_1 + KV_2} \right)^z;$$

$$\text{б) } \alpha = 1 - \left( \frac{V_2}{V_1 + KV_2} \right)^z; \quad \text{г) } \alpha = \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^z.$$

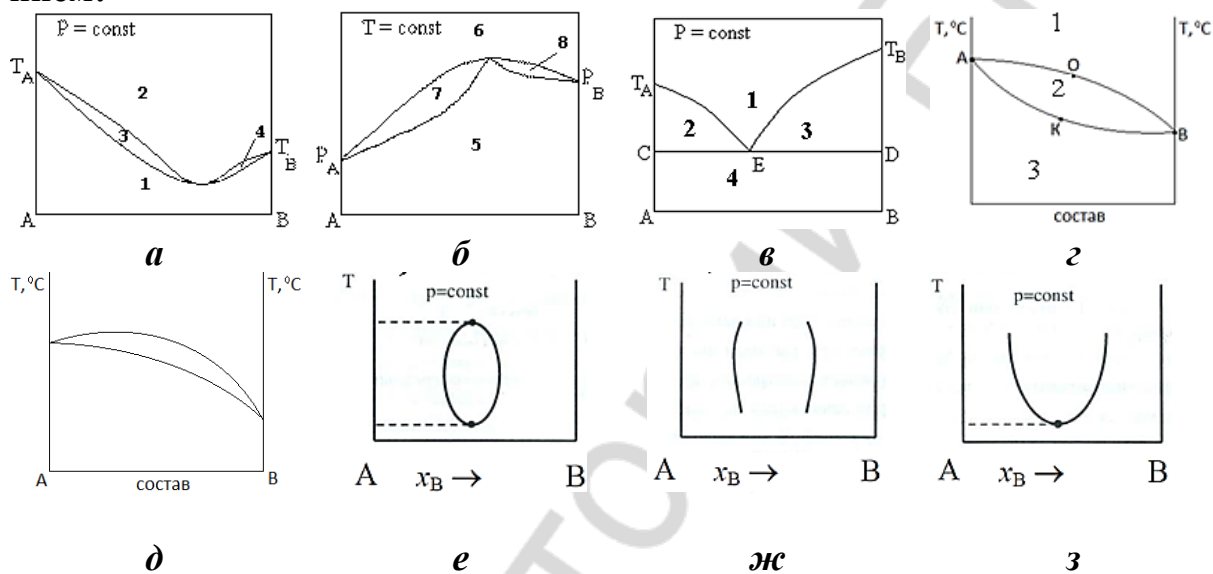
**33. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой при 25 °С равен 230. Растворимость йода в воде при 250 °С равна 0,340 г/л, а растворимость йода в амиловом спирте равна:**

- а) 78,2 г/л;                      б) 64,3 г/л;                      в) 56,8 г/л.

**34. При концентрации хинона (моль/л) в воде 0,002915 и 0,008415, а в этиловом эфире соответственно 0,00893 и 0,02714 коэффициент распределения хинона между водой и этиловым эфиром при 19,5 °С равен:**

- а) 0,3182;                      б) 1,5013;                      в) 0,8416.

**35. Установите соответствия между видами диаграмм и их описанием:**



1) диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в кристаллическом состоянии;

2) диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии;

3) диаграмма кипения двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге с образованием идеальных растворов;

4) диаграмма кипения двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге с отклонением от закона Рауля без азеотропа;

5) изотермическая диаграмма кипения двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге с отклонением от закона Рауля с азеотропом;

6) изобарическая диаграмма кипения двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге с отклонением от закона Рауля с азеотропом;

7) диаграмма кипения двухкомпонентных систем с ограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге без критических температур растворимости;

8) диаграмма кипения двухкомпонентных систем с ограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге с нижней критической температурой растворимости;

9) диаграмма кипения двухкомпонентных систем с ограниченной взаимной растворимостью жидких компонентов друг в друге с верхней и нижней критическими температурами растворимости.

### Задачи

1. Водный раствор пикриновой кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/л находится в равновесии с бензольным раствором пикриновой кислоты с молярной концентрацией 0,07 моль/л. Рассчитайте коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензоле пикриновая кислота находится в молекулярном состоянии, а в воде диссоциирует, причем степень диссоциации равна 0,9.

*Ответ:* 35.

2. Какая масса йода остается в 1 дм<sup>3</sup> водного раствора после экстрагирования его 0,1 дм<sup>3</sup> сероуглерода? Растворимость йода в воде при 18 °С оставляет 1 г на 3,616 дм<sup>3</sup> воды. Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом 590. Ни диссоциации, ни ассоциации растворенного йода в обеих фазах не происходит.

*Ответ:*  $4,61 \cdot 10^{-3}$  г.

3. Амиловый спирт и вода взаимно нерастворимы, но в спирте и воде растворяется фенол. Коэффициент распределения фенола между амиловым спиртом и водой  $K = 16$ . Водный раствор фенола объемом 0,5 дм<sup>3</sup> с концентрацией 0,4 моль/дм<sup>3</sup> дважды проэкстрагировали порциями амилового спирта по 0,1 дм<sup>3</sup>. Какая часть фенола будет извлечена в итоге из водной фазы (в %)?

*Ответ:* 94,3 %.

4. Сравните полноту извлечения при однократной и трехкратной экстракции 0,5 г пенициллина из 1 дм<sup>3</sup> производственной жидкости амилацетатом (0,3 дм<sup>3</sup>). Коэффициент распределения ( $K$ ) пенициллина между амилацетатом и водной средой равен 25. Коэффициенты активности можно принять равными единице.

*Ответ:*  $m_3 = 0,0116$  г;  $m_1 = 0,0588$  г.

## ГЛАВА 6

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

*Терминология химической кинетики. Порядок химической реакции. Период полувыведения. Молекулярность химической реакции. Правило вант-Гоффа. Теория активных соударений. Уравнение Аррениуса. Теория переходного комплекса. Термодинамика образования и распада переходного комплекса. Гомогенный катализ. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ. Классификация сложных реакций. Квантовый выход фотохимических реакций.*

#### 6.1 ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Основные задачи химической кинетики — это изучение факторов, влияющих на скорость реакции, и раскрытие механизма химических превращений.

подавляющее большинство химических реакций представляют собой многостадийные процессы. В уравнении химической реакции мы обычно записываем формулы исходных веществ с соответствующими коэффициентами, затем рисуем стрелку и приводим формулы конечных продуктов, опять же, с соответствующими коэффициентами. Целью химической кинетики является изучение процессов, которые скрыты от нас за этой самой стрелкой. Для химической термодинамики, в отличие от кинетики, интерес представляют только начальное и конечное состояние системы. Процессы, происходящие на пути от реагентов к продуктам реакции, детерминируют скорость всего процесса. Это означает, что раскрыть механизмы химических превращений можно путём анализа факторов, влияющих на скорость химической реакции.

Некоторые химические процессы протекают всего лишь в одну стадию. Их называют простыми реакциями. Важно подчеркнуть, что в одностадийных процессах всё равно образуется переходный комплекс. Забегая вперёд, уточним, что переходный комплекс по определению не является веществом. Наиболее часто используемый пример простой реакции — это димеризация оксида азота (IV):  $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ .

Реакции, которые протекают в две и более стадии, называются сложными реакциями. Описание механизма сложной реакции включает в себя характеристику каждого элементарного акта реакции и всех промежуточных соединений.

Гомогенные реакции протекают в одной фазе (во всём объёме системы), а гетерогенные — на границе раздела фаз (на всей площади контакта между двумя фазами или на активных центрах, расположенных на площади контакта между фазами).

Средняя скорость химической реакции вычисляется как отношение между изменением концентрации вещества ( $\Delta C$ ) и временем ( $\Delta t$ ), за которое это изменение произошло.

$$v_{\text{ср}} = \Delta C / \Delta t. \quad (6.1)$$

Скорость гомогенной химической реакции измеряется в молях на литр в единицу времени (в секунду, минуту, час, в год). Скорость химической реакции не может быть отрицательной. По этой причине при расчёте скорости по реагенту от начальной концентрации отнимают конечную, а при расчёте скорости по продукту — от конечной концентрации отнимают начальную.

Для измерения скорости гетерогенной реакции можно пользоваться концентрацией вещества на площади контакта между фазами, а не в объёме одной фазы. Такая концентрация выражается в молях на единицу площади (на квадратный метр, например).

Измерить скорость химической реакции можно прямым и косвенным методом. Под прямым методом понимают непосредственное измерение концентрации одного из реагентов или продуктов через определенное время после начала реакции. То есть для измерения концентрации используются химические методы, такие как титрование. В самом простом случае об исчерпании реагента в реакционной среде можно судить по изменению окраски индикатора. В более сложных случаях необходимо останавливать процесс в определенный момент времени (с помощью стоп-реагента, путём извлечения катализатора, замораживанием пробы), чтобы затем измерить концентрацию одного из веществ. Измерение скорости реакции прямым методом требует большого количества проб (если необходимо измерять скорость через разные промежутки времени). Косвенный метод позволяет использовать всего одну пробу для вычисления скорости реакции в разные промежутки времени. В косвенном методе непосредственно измеряется не концентрация вещества, а физические параметры, которые линейно зависят от концентрации. Таким параметром может быть оптическая плотность, интенсивность флуоресценции, электрическая проводимость, электродвижущая сила (ЭДС) в соответствующей потенциометрической установке, угол вращения плоскости поляризованного света. Прямой метод можно назвать «инвазивным», так как для определения концентрации мы должны добавить титрант и индикатор непосредственно в пробу. Косвенный метод не предполагает вмешательства в реакционную среду, а лишь запись характера изменения определенного физического параметра с течением времени.

Как можно заметить на рис. 6.1, концентрация реагента с течением времени может снижаться не линейно. Отношение дифференциала концентрации к дифференциалу времени в определённый момент времени даёт



нам мгновенную скорость реакции. То есть мгновенная скорость реакции — это производная концентрации вещества по времени.

$$v_{\text{мг}} = dC/dt. \quad (6.2)$$

Определить мгновенную скорость можно графически: нужно нарисовать касательную к кривой зависимости концентрации вещества от времени в определенный момент времени и измерить угол наклона полученной прямой (рис. 6.1). Для многих реакций мгновенная скорость не равна средней. Понятно, что чем меньшим будет промежуток времени, за который мы измеряем скорость реакции, тем ближе будет средняя скорость к мгновенной.

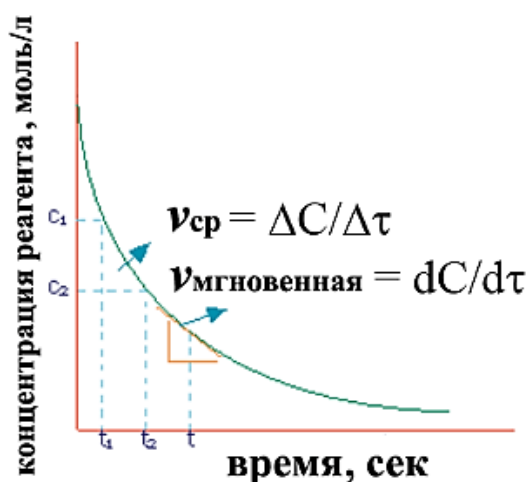


Рис. 6.1. Пример графика зависимости концентрации реагента от времени

Среди факторов, которые могут влиять на скорость реакции, необходимо отметить природу реагирующих веществ, их концентрацию, температуру, давление (особенно для реакций с участием газов), присутствие и природу катализатора, степень дисперсности (для гетерогенных реакций). Остановимся на том, как на скорость реакции влияет концентрация реагентов. Мгновенная скорость реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций всех реагентов в определённых степенях. Эти степени равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции только в том случае, если мы имеем дело с простой реакцией. Для сложных реакций степени в кинетическом уравнении, как правило, не равны стехиометрическим коэффициентам (совпадения встречаются, но по сути своей случайны). Для гипотетической реакции вещества А с веществом В в газовой фазе ( $aA + bB \rightarrow \dots$ ) мгновенная скорость рассчитывается по приведенному ниже уравнению.

$$v_{\text{мг}} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y. \quad (6.3)$$

В формуле для расчёта мгновенной скорости реакции присутствует коэффициент пропорциональности  $k$ , который называется константой ско-

рости реакции. Степень, в которую возводится концентрация вещества А, называется порядком реакции по веществу А. Степень, в которую возводится концентрация вещества В, называется порядком реакции по веществу В. Сумма этих степеней ( $x + y$ ) является общим порядком реакции.

Константа скорости реакции равна её мгновенной скорости при концентрации всех реагентов, равной 1 моль/л. Чем выше значение  $k$ , тем больше реакционная способность участвующих в реакции веществ.

Для того чтобы определить порядок реакции, необходимо вычислить значения порядков реакции по каждому из реагентов экспериментально. Если в реакции участвуют только два вещества (А и В), то в первом эксперименте необходимо изучить влияние концентрации вещества А на скорость реакции при многократном избытке вещества В, а во втором эксперименте — влияние концентрации вещества В на скорость реакции при многократном избытке вещества А. По результатам экспериментов строят два графика, по которым определяют порядок реакции. Наиболее часто встречающиеся варианты таких графиков представлены на рис. 6.2.

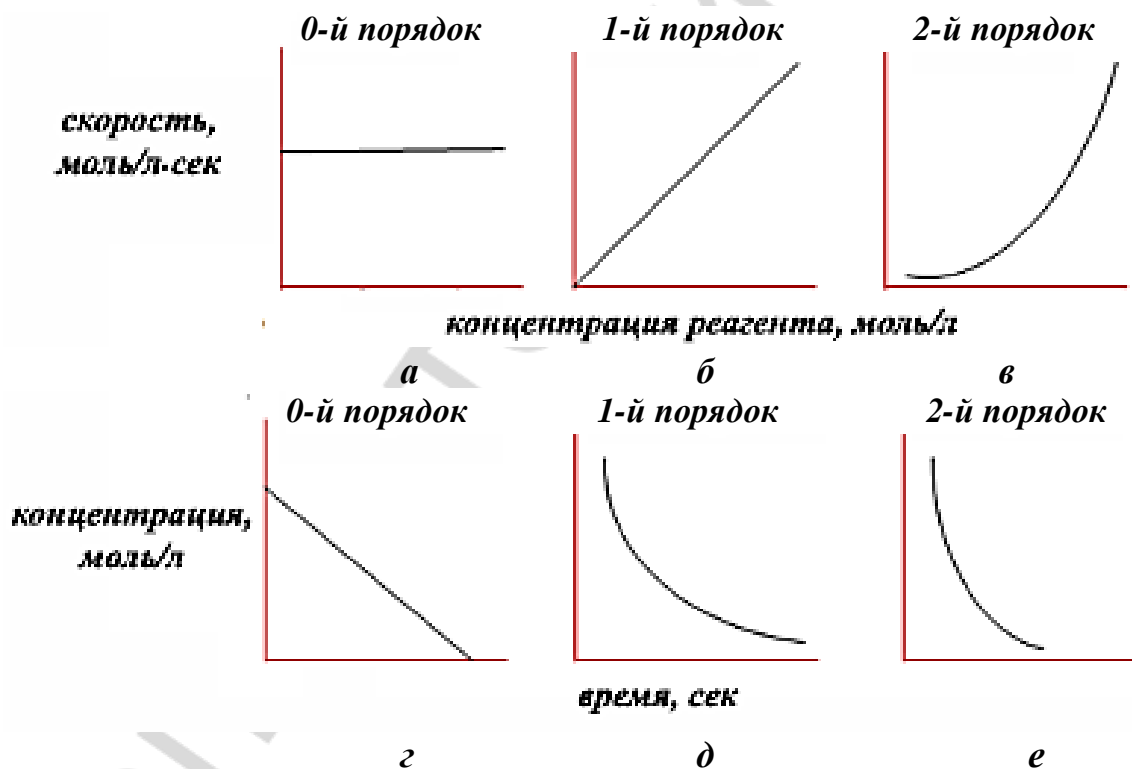


Рис. 6.2. Схематические графики зависимости скорости реакции от концентрации реагента и концентрации реагента от времени для реакций нулевого, первого и второго порядка

Для реакции нулевого порядка степень, в которую надо возводить концентрацию вещества, равна нулю. Тогда скорость зависит от концентрации не будет вообще ( $y = k$ ), а будет при любой концентрации равна константе скорости этого процесса (рис. 6.2, а). Зависимость концентрации

реагента от времени будет иметь абсолютно линейный характер (рис. 6.2, *з*). Подобный процесс возможен в том случае, если происходит насыщение активных сайтов катализатора. Тогда изменения в концентрации реагента действительно не будут заметны: 100 % активных сайтов, на которых может протекать реакция, остаются полностью заполненными долгое время (пока концентрация реагента не станет меньше, чем «концентрация» активных сайтов).

Для реакции первого порядка степень над концентрацией данного реагента равна единице. Это означает, что зависимость между скоростью реакции и концентрацией этого вещества ( $y = kx$ ) будет прямой и линейной (рис. 6.2, *б*). Зависимость же концентрации реагента от времени линейной не будет: с течением времени концентрация реагента будет снижаться и мгновенная скорость будет становиться всё медленнее (рис. 6.2, *д*).

Для реакции второго порядка степень над концентрацией соответствующего реагента равна двум. Мгновенная скорость такой реакции зависит от концентрации согласно квадратному уравнению ( $y = kx^2$ ) — зависимость параболическая (рис. 6.2, *в*). Зависимость концентрации реагента от времени также не является линейной. В сравнении с таковой для реакции первого порядка концентрация реагента с течением времени снижается гораздо более резко (рис. 6.2, *е*).

Для того чтобы графически определить, является ли данный процесс реакцией первого или второго порядка, можно модифицировать график зависимости концентрации реагента от времени. Если вместо концентрации вещества отложить по оси  $Y$  натуральный логарифм его концентрации, то зависимость будет линейной для реакции первого порядка (рис. 6.3, *а*). Если вместо концентрации вещества отложить по оси  $Y$  величину, обратную ей ( $1/C$ ), то зависимость будет линейной для реакции второго порядка (рис. 6.3, *б*). При этом наклон прямой будет равен константе скорости реакции (для реакции первого порядка — с обратным знаком).

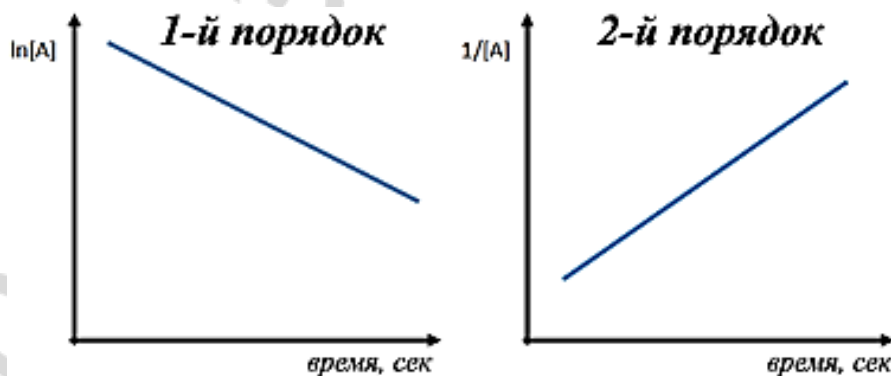


Рис. 6.3. Схематический график зависимости натурального логарифма концентрации реагента от времени для реакции первого порядка и величины, обратной концентрации, от времени — для реакции второго порядка

Одной из практических задач кинетики является расчёт константы скорости реакции. Сделать это можно не только графически (при наличии кривой зависимости концентрации от времени), но и математически (если есть, как минимум, три значения концентрации реагента в соответствующие моменты времени). В таком случае нужно рассчитать значения константы скорости реакции при всех концентрациях тремя способами: для реакции нулевого, первого и второго порядка. Константа скорости должна быть постоянной при разных концентрациях вещества. Это будет наблюдаться при использовании только одного из трёх уравнений для расчёта  $k$ . Выведем эти уравнения для реакций разных порядков.

Для реакций *нулевого порядка*  $v = k$ , и

$$k = dC/d\tau, \\ \mathbf{k = \Delta C/\Delta\tau.} \quad (6.4)$$

Для реакций *первого порядка*  $v = kC$ , и

$$dC/d\tau = kC, \quad dC/C = k \cdot d\tau, \quad \int_{C_1}^{C_2} dC/C = \int_{\tau_1}^{\tau_2} k \cdot d\tau, \\ \ln(C_2/C_1) = k(\tau_2 - \tau_1), \quad \ln(C_2/C_1) = k \cdot \Delta\tau, \\ \mathbf{k = (1/\Delta\tau) \cdot \ln(C_2/C_1).} \quad (6.5)$$

Для реакций *второго порядка*, в которых молекулы одного и того же вещества реагируют друг с другом или два разных вещества взяты в одинаковой начальной концентрации  $v = kC^2$ , и

$$dC/d\tau = kC^2, \quad dC/C^2 = k \cdot d\tau, \quad \int_{C_1}^{C_2} dC/C^2 = \int_{\tau_1}^{\tau_2} k \cdot d\tau, \\ 1/C_1 - 1/C_2 = k(\tau_1 - \tau_2), \quad (C_2 - C_1)/(C_1 \cdot C_2) = k \cdot \Delta\tau, \\ \mathbf{k = (1/\Delta\tau) \cdot (C_2 - C_1)/(C_1 \cdot C_2).} \quad (6.6)$$

Если же в реакции второго порядка исходные концентрации двух реагирующих веществ не равны друг другу, уравнение для расчёта мгновенной скорости реакции включает две переменные:  $v = k \cdot C_A \cdot C_B$ . Такое уравнение нужно решать с введением новой величины  $x$ . Тогда через некоторое время после начала реакции концентрация вещества А равна  $C_A - x$ , а концентрация вещества В равна  $C_B - x$ . Используем эти значения в расчётах.

$$v = dx/d\tau = k \cdot (C_A - x) \cdot (C_B - x), \\ dx/((C_A - x) \cdot (C_B - x)) = k d\tau, \\ \int_0^x dx/((C_A - x) \cdot (C_B - x)) = \int_0^\tau k d\tau, \\ (1/(C_B - C_A)) \cdot (\ln(C_A/(C_A - x)) - \ln(C_B/(C_B - x))) = k\tau.$$

Из этого уравнения, в котором используются только конечные концентрации веществ, нужно убрать величину  $x$ . Для этого введём значения начальных концентраций веществ ( $C_A^0$  и  $C_B^0$ ) и конечных концентраций

веществ ( $C_A$  и  $C_B$ ). Собственно,  $x$  равен разности начальной и конечной концентрации каждого из веществ:

$$(1/(C_B^0 - C_A^0)) \cdot \ln((C_B \cdot C_A^0)/(C_A \cdot C_B^0)) = kt.$$

Конечное уравнение, которое нужно использовать в расчётах, приведено ниже.

$$k = (1/\tau) \cdot (1/(C_B^0 - C_A^0)) \cdot \ln((C_B \cdot C_A^0)/(C_A \cdot C_B^0)). \quad (6.7)$$

Для будущих провизоров особенно важным является такой кинетический параметр, как период полуэлиминации (полупревращения) реагента. Этот период равен времени, за которое в реакцию успеет вступить ровно половина исходного количества реагента. В фармакологии используется аналогичный показатель — период полувыведения, равный времени выведения из организма половины введённого препарата. Если данный реагент участвует в реакции *нулевого порядка*, то период его полупревращения  $\tau_{1/2}$  рассчитывается относительно просто — он равен отношению половины исходной концентрации к константе скорости (напомним, что скорость в этом процессе является постоянной).

$$v = k, \quad dC/d\tau = \Delta C/\Delta\tau = 0,5C / 0,5\Delta\tau = k, \\ \tau_{1/2} = C / 2k. \quad (6.8)$$

Для реакций *первого порядка* период полупревращения рассчитывается по формуле, которая не содержит даже исходной концентрации. Единственное число, от которого зависит  $\tau_{1/2}$  для такого процесса — это константа скорости.

$$v = kC, \quad dC/d\tau = kC, \quad dC/C = k \cdot d\tau, \quad \int_C^{C/2} dC/C = \int_0^{\tau/2} k \cdot d\tau, \\ \ln(1/2) = k(0 - \tau/2), \quad \ln(1/2) = -k \cdot \tau_{1/2}, \quad \tau_{1/2} = -\ln(1/2)/k, \\ \tau_{1/2} = \ln 2/k, \\ \tau_{1/2} \approx 0,693 / k. \quad (6.9)$$

Формула для расчёта периода полупревращения для реакции *второго порядка* (с одним реагентом) включает как исходную концентрацию, так и константу скорости.

$$v = kC^2, \quad dC/d\tau = kC^2, \quad dC/C^2 = k \cdot d\tau, \quad \int_C^{C/2} dC/C^2 = \int_0^{\tau/2} k \cdot d\tau, \\ -1/C = k(0 - \tau/2), \quad -1/C = -k \cdot \tau_{1/2}, \\ \tau_{1/2} = 1/(k \cdot C). \quad (6.10)$$

Из приведенных выше уравнений можно найти константу скорости, зная период полупревращения и исходную концентрацию вещества. Так можно определить порядок реакции, оперируя экспериментальными данными о периоде полупревращения.

Молекулярность химической реакции равна числу частиц (молекул, ионов, атомов, свободных радикалов), которые сталкиваются друг с дру-

гом. Действительно, согласно теории активных соударений, прежде чем прореагировать, частицы должны столкнуться. Такой термин, как молекулярность, применим к простым реакциям, а также к элементарным актам сложных реакций. Реакции могут быть мономолекулярными (когда одна частица претерпевает изменения, не соударяясь с другими), бимолекулярными (когда две частицы соударяются друг с другом), и тримолекулярными (когда соударяются сразу три частицы). По теории вероятности, четыре частицы не могут оказаться в одном месте в одно и то же время. По той же теории тримолекулярные реакции встречаются гораздо реже, чем бимолекулярные. Большинство таких процессов на самом деле протекают в два этапа, на каждом из которых соударяются только две частицы (сначала две частицы образуют переходный комплекс, а потом к нему присоединяется третья). Так что кинетика реакций третьего порядка обычно не рассматривается в курсе физической химии.

Для простой реакции порядок реакции равен её молекулярности. Чаще всего мы имеем дело именно с целыми порядками реакций по причине того, что простые реакции в большинстве случаев или мономолекулярные, или бимолекулярные, а в каждой сложной реакции есть лимитирующий (самый медленный) элементарный акт, определяющий порядок всей реакции. Если простая реакция (или лимитирующий элементарный акт сложной реакции) является мономолекулярной, то она представляет собой реакцию первого порядка. Если простая реакция (или лимитирующий акт сложной) бимолекулярная, то она должна быть реакцией второго порядка. Повторим, что для сложной реакции общий порядок определяется, в основном, молекулярностью наиболее медленного элементарного акта. Тем не менее, встречаются исключения. Порядок может быть дробным, если несколько стадий сложной реакции имеют близкие значения скорости, но разные порядки. Порядок может быть отрицательным, если на скорость реакции негативным образом влияет концентрация продукта, который непосредственно участвует в механизме прямой реакции.

Если один из реагентов взят в избытке, порядок реакции по этому реагенту будет равен нулю, так как его концентрация остаётся практически постоянной. Тогда общий порядок реакции будет на единицу ниже, чем её молекулярность. Собственно, этим и пользуются для расчётов порядков реакции по каждому из реагентов. Порядок реакции называют смешанным, когда при изменении концентрации реагента происходит переключение с одного порядка на другой. При избытке одного из реагентов реакция может начинаться как реакция второго порядка (пока концентрация второго реагента ещё не слишком мала), а заканчиваться как реакция первого порядка (когда концентрация второго реагента мала настолько, что концентрация первого становится практически постоянной величиной).

**Пример 1.** В некоторой реакции первого порядка период полупревращения равен 1000 сек. Через какое время разложится 99 % исходного вещества?

<p><i>Дано:</i>  <math>n = 1</math>  <math>\tau_{1/2} = 1000 \text{ с}</math>  <math>\eta_{\text{разл.}} = 99 \%</math>  <math>\tau = ?</math></p>	<p><i>Решение:</i>          Кинетическое уравнение реакции 1-го порядка в интегральной форме:  <math>k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}</math>, отсюда <math>\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}</math></p>
--	--

Период полупревращения для реакции первого порядка равен  $\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$ , из этого  $k = \frac{0,693}{1000} = 0,000693 \text{ (с}^{-1}\text{)}$ .

Если  $C_0 = 100 \%$ , то  $C = 100 - 99 = 1$ , поэтому  $\tau = \frac{1}{0,000693} \ln \frac{100}{1} = \frac{4,605}{0,000693} = 6645 \text{ (с)}$ .

*Ответ:* 6645 с.

**Пример 2.** Константа скорости реакции омыления этилацетата раствором NaOH равна 2,37 (время в мин., концентрация в моль/л). Найти время, необходимое для омыления 90 % эфира, если начальные концентрации эфира и NaOH соответственно равны 0,8 и 1 моль/л.

<p><i>Дано:</i>  <math>k = 2,37</math>  <math>C^0(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/л}</math>  <math>C^0(\text{эфира}) = 0,8 \text{ моль/л}</math></p>	<p><i>Решение:</i>  <math>\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math>  <math>n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_{\text{прор.}} = 0,8 \cdot 0,9 = 0,72 \text{ моль, тогда}</math>  <math>C(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_\tau = 0,8 - 0,72 = 0,08 \text{ (моль/л)}</math>;</p>
---	--

$n(\text{NaOH})_{\text{прор.}} = 0,72 \text{ моль, а } C(\text{NaOH})_\tau = 1 - 0,72 = 0,28 \text{ (моль/л)}$ .

$k = (1/\tau) \cdot (1/(C_B^0 - C_A^0)) \cdot \ln((C_A^0 \cdot C_B)/(C_A \cdot C_B^0))$ ;

$2,37 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{(1 - 0,8)} \ln \frac{0,8 \cdot 0,28}{1 \cdot 0,08}$ ;

$2,37 = \frac{1}{\tau} \cdot 5,1481$ , отсюда  $\tau = \frac{5,1481}{2,37} = 2,24 \text{ (мин)}$ .

*Ответ:* 2,24 мин.

## 6.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Чем выше температура, тем выше скорость движения частиц в системе. Это означает, что по мере увеличения температуры вероятность столкновения между частицами увеличивается. С этой точки зрения увеличение температуры должно повышать скорость любой химической реакции.

Помимо описанного выше эффекта от повышения температуры, имеет место и увеличение содержания в системе частиц с избыточной энергией. Согласно теории активных соударений, только те частицы, которые обладают достаточным запасом энергии, могут друг с другом прореагировать в результате столкновения.

Уравнением, которое связывает температуру системы и скорость химической реакции в ней, является уравнение Вант-Гоффа. Согласно этому уравнению, при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в определённое число раз (обычно в 2–4 раза). Температурный коэффициент Вант-Гоффа, собственно, есть отношение скорости реакции после нагревания системы на 10 градусов и исходной скорости реакции. Постулируется, что этот коэффициент является постоянным при любой температуре. Тогда отношение скорости реакции после нагревания к исходной скорости равно температурному коэффициенту в степени, равной разности двух температур, делённой на 10:

$$v_2/v_1 = \gamma^{(t_2-t_1)/10}. \quad (6.11)$$

Этот метод расчёта скорости реакции при разных температурах хорошо работает в узком температурном диапазоне (в районе 37 °С) для биохимических (ферментативных) процессов. Так как время протекания реакции обратно пропорционально скорости, уравнение Вант-Гоффа можно переписать для соответствующих периодов времени:

$$\tau_1/\tau_2 = \gamma^{(t_2-t_1)/10}. \quad (6.12)$$

С помощью правила Вант-Гоффа можно проводить ускоренную оценку срока годности медицинских препаратов. Если производитель утверждает, что данный препарат годен в течение года при хранении при 20 °С, то с целью проверки этого утверждения можно не ждать целый год до того момента, пока надо будет проводить анализ. Если хранить тот же препарат при температуре 50 °С, то срок годности выйдет гораздо раньше. Если температурный коэффициент равен двум, то скорость процесса разложения увеличится в 9 раз, а ждать выхода срока годности надо будет не год, а 40,5 дней. Используя правило Вант-Гоффа можно не только проверить, но и определить срок годности.

Уравнение Аррениуса позволяет гораздо более точно определить, насколько изменится скорость реакции при увеличении или понижении температуры. Это уравнение вытекает из теории активных соударений. Согласно последней, химическая реакция происходит при выполнении трёх условий: частицы должны сталкиваться друг с другом, частицы должны обладать избыточной энергией, частицы должны соударяться в правильной пространственной ориентации. Уравнение Аррениуса включает в себя приведенные выше факторы:



$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}, \quad (6.13)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, равный количеству соударений частиц в правильной ориентации друг относительно друга в единицу времени;  $E_a$  — энергия активации (Дж/моль);  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура в Кельвинах;  $e$  — экспонента ( $\approx 2,7$ ).

Всё выражение  $e^{-E_a/(R \cdot T)}$  равно доле частиц, обладающих достаточным запасом энергии для того, чтобы прореагировать (доле активированных частиц). Предэкспоненциальный множитель  $A$  можно разложить на два числа:  $A = p \cdot Z$ . Тогда число  $Z$  — это число соударений в единицу времени, а число  $p$  — доля соударений в правильной ориентации.

Согласно уравнению Аррениуса,  $k$  — это величина, равная количеству активных соударений реагирующих частиц в правильной ориентации в единицу времени. Если умножить на эту константу произведение концентраций реагентов в определенных степенях, получится мгновенная скорость реакции.

Действительно, чем выше энергия активации ( $E_a$ ), тем ниже величина константы скорости, тем медленнее, собственно, скорость реакции. Чем ниже константа скорости реакции, тем меньше угол наклона в графике зависимости между концентрацией реагента и скоростью реакции. И наоборот: чем меньше энергия активации, тем быстрее скорость реакции.

Чем выше температура, тем больше значение степени, в которую надо возвести « $e$ » (обратите внимание на знак «минус» в уравнении). При увеличении температуры величина константы скорости реакции возрастает, а, следовательно, скорость становится быстрее. Для того чтобы рассчитать, во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании системы, необходимо вычислить, во сколько раз изменится константа скорости:

$$v_2/v_1 = k_2/k_1 = A_2 \cdot e^{-E_a/(R \cdot T_2)} / A_1 \cdot e^{-E_a/(R \cdot T_1)}.$$

Если предположить, что  $A$  и  $E_a$  практически не изменяются в данном диапазоне температур, то расчёт будет выглядеть следующим образом:

$$v_2/v_1 = e^{-E_a/(R \cdot T_2)} / e^{-E_a/(R \cdot T_1)} = e^{E_a((1/(R \cdot T_1)) - (1/(R \cdot T_2)))}.$$

С помощью уравнения Аррениуса можно рассчитать температурный коэффициент Вант-Гоффа при разных начальных температурах. Его значения, естественно, будут разными при разных значениях  $T_1$ . Кроме того, можно сравнить температурный коэффициент в одном и том же диапазоне температур, но при разных значениях энергии активации. При большом значении энергии активации температурный коэффициент будет большим: скорость будет увеличиваться в большее количество раз при увеличении температуры на 10 К. То есть, исходно низкая скорость увеличится, допустим, в 100 раз, но останется относительно низкой, при высоком значении

энергии активации. При низком же значении энергии активации исходно высокая скорость может увеличиться, например, всего в 2 раза после нагревания системы на 10 К.

Энергию активации можно рассчитать с помощью графика Аррениуса в координатах  $1/T$  (по оси  $X$ ) и  $\ln k$  по оси  $Y$ . Фактически, для этого необходимо найти константу скорости реакции при нескольких температурах. Перевод уравнения Аррениуса в логарифмические координаты приведен ниже:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}, \quad \ln k = \ln A - E_a/(R \cdot T), \quad \ln k = -(E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A.$$

В логарифмических координатах зависимость между  $\ln k$  и  $1/T$  должна быть линейной (рис. 6.4). Угол наклона прямой равен величине  $-E_a/R$ . Величина  $E_a$  всегда положительна, а угол наклона такой зависимости всегда отрицателен. Угол наклона необходимо умножить на  $-R$ , чтобы получить энергию активации. На том же графике можно найти значение  $\ln A$  — это длина отрезка между началом координат и пересечением продолжения графика зависимости с осью  $Y$ .

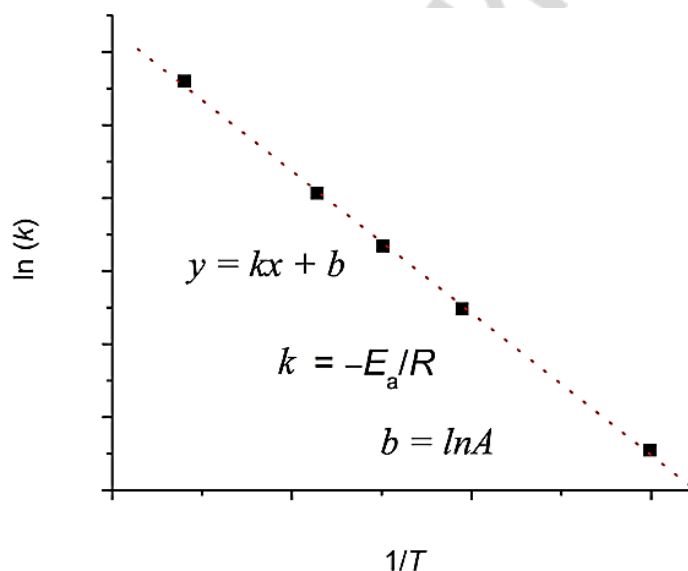


Рис. 6.4. График в координатах Аррениуса: натуральный логарифм константы скорости напротив величины, обратной температуре

Теория активных соударений связана с теорией переходного комплекса. Энергия активации в простой реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях, — это, собственно, энтальпия образования переходного комплекса (та энергия, которую необходимо затратить на образование переходного комплекса). Энергетические диаграммы химических реакций облегчают понимание этой взаимосвязи.

На рис. 6.5, *a* видно, что общая энергия системы в результате протекания реакции уменьшается. Однако сначала общая энергия в системе увеличивается, достигая пика на определённом уровне, а затем снижается до уровня более низкого, чем исходный. Это значит, что на рис. 6.5, *a* изоб-

ражен экзотермический процесс. Для того чтобы система смогла избавиться от избыточной энергии, сначала она должна получить избыточное количество энергии. Эта энергия (разность между исходным уровнем энергии и максимумом энергии) и называется энергией активации. Пик на энергетической диаграмме отражает образование переходного комплекса. Переходный комплекс описывают как особое состояние системы, в котором старые связи ещё не разрушились, а новые уже начали формироваться. Переходный комплекс — это не вещество, время его жизни измеряется наносекундами. Как только он образуется, сразу же начинается процесс его распада, сопровождающийся образованием продуктов реакции и выделением энергии. Если количество теплоты, выделяющейся при распаде переходного комплекса, превышает количество теплоты, затраченное на его формирование, процесс в целом экзотермический,  $\Delta H < 0$ . Если же количество теплоты, выделяющейся при распаде переходного комплекса, меньше, чем количество затраченной теплоты, то процесс в целом эндотермический,  $\Delta H > 0$  (рис. 6.5, б).

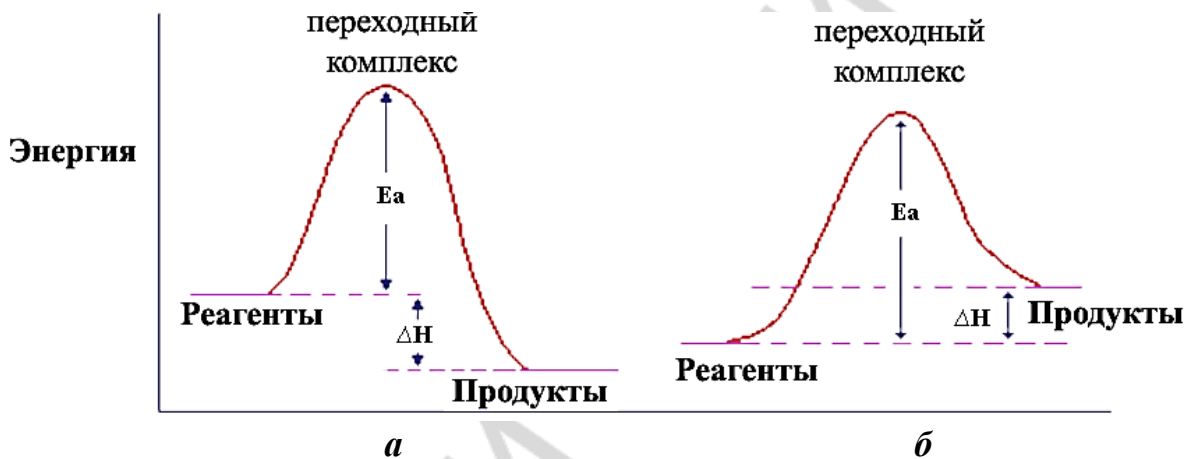


Рис. 6.5. Энергетическая диаграмма реакции:  
 а — экзотермической; б — эндотермической

Для доказательства равенства энергии активации и энтальпии образования переходного комплекса необходимо использовать математический аппарат кинетики и термодинамики. Напишем уравнение для вычисления константы равновесия процесса образования переходного комплекса из веществ А и В, который изобразим как  $A + B = X$ . Выразим из него концентрацию переходного комплекса:

$$K_p = [X]/([A] \cdot [B]), \quad [X] = K_p \cdot [A] \cdot [B].$$

Запишем кинетическое уравнение для распада переходного комплекса:

$$v = p \cdot [X].$$

В этом уравнении  $p$  — это константа скорости распада переходного комплекса. Объединим два уравнения в одно:

$$v = p \cdot K_p \cdot [A] \cdot [B].$$

Кинетическое уравнение для нашей реакции должно иметь общий вид:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ . Получается, что константа скорости всей реакции — это произведение константы скорости распада комплекса и константы равновесия его образования:

$$k \cdot [A] \cdot [B] = p \cdot K_p \cdot [A] \cdot [B],$$

$$k = p \cdot K_p.$$

Энергию Гиббса образования переходного комплекса можно вычислить через константу равновесия процесса его образования. Соответственно, и константу равновесия можно рассчитать через энергию Гиббса:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad K_p = e^{-\Delta G/(R \cdot T)}.$$

Подставим полученное выражение для расчёта константы равновесия процесса образования переходного комплекса в уравнение для расчёта константы скорости всей реакции.

$$k = p \cdot e^{-\Delta G/(R \cdot T)}.$$

Выразим  $\Delta G$  в этом уравнении как разность между  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ , а затем сравним полученное уравнение с уравнением Аррениуса:

$$k = p \cdot e^{-\Delta G/(R \cdot T)} = p \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/(R \cdot T)}, \quad (6.14)$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}.$$

Предэкспоненциальный множитель  $A$  в уравнении Аррениуса равен произведению константы скорости распада переходного комплекса  $p$  и величины  $e^{\Delta S/R}$ , в то время как энергия активации действительно равна энтальпии образования переходного комплекса. Считается, что фактор, отражающий правильное расположение молекул относительно друг друга в процессе формирования переходного комплекса, — это величина  $e^{\Delta S/R}$ , полностью зависящая от энтропии его образования. Чем выше энтропия образования переходного комплекса, тем больше константа скорости и, соответственно, скорость химической реакции.

Константа скорости распада переходного комплекса, согласно соответствующей теории, зависит только от температуры и является постоянной величиной для всех переходных комплексов (при данной температуре).

$$p = (k \cdot T)/h = (R \cdot T)/(h \cdot N_A). \quad (6.15)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $T$  — температура.

Сама постоянная Больцмана равна газовой постоянной  $R$ , делённой на постоянную Авогадро  $N_A$ . Постоянная Планка равна отношению энергии к частоте ( $h = E/\nu$ ). Выражение  $(RT)/N_A$  даёт нам энергию одной частицы идеального газа при данной температуре. В результате, величина  $p$  отражает некую предельную (общую для всех) частоту превращения переходного комплекса в продукты при данной температуре.

**Пример 3.** Вычислить константу скорости реакции разложения HI при 647 К, если при 629 К она равна  $8,09 \cdot 10^{-5}$ . Температурный коэффициент скорости  $\gamma = 2$ .

<i>Дано:</i>	<i>Решение:</i>
$k_{V629} = 8,09 \cdot 10^{-5}$	$2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$
$\gamma = 2$	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_{V2}}{k_{V1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$
$k_{V647} = ?$	

$$\frac{k_{V647}}{k_{V629}} = 2^{\frac{647 - 629}{10}} = 2^{1,8} = 3,48 \quad \frac{k_{V645}}{8,09 \cdot 10^{-5}} = 3,48 \quad k_{645} = 2,32 \cdot 10^{-5}$$

*Ответ:*  $2,32 \cdot 10^{-5}$ .

**Пример 4.** Энергия активации некоторой реакции  $E = 97133,8$  Дж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 293 К до 333 К?

<i>Дано:</i>	<i>Решение:</i>
$E_a = 97133,8$ Дж/моль	$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$
$T_1 = 293$ К	$k_{V293} = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 293} \quad k_{V333} = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 333}$
$T_2 = 333$ К	
$\frac{V_{333}}{V_{293}} = ?$	$\frac{k_{V(333)}}{k_{V(293)}} = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{333} \right)} = e^{\frac{97133,8}{8,314} (0,003413 - 0,003003)}$
$V_{293}$	$= e^{4,79} = 120,3$ (раз).

*Ответ:* 120 раз.

**Пример 5.** Для реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  константа скорости при температуре 574К равна  $8,56 \cdot 10^{-2}$  л/(моль·с), а при температуре 497 К она равна  $3,6 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·с). Определите энергию активации реакции и константу скорости реакции при 473 К.

<i>Дано:</i>	<i>Решение:</i>
$k_{V574} = 8,56 \cdot 10^{-2}$ (л/моль·с)	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
$T_1 = 574$ К	$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)$
$k_{V497} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ (л/моль·с)	
$T_2 = 497$ К	$\ln \frac{8,56 \cdot 10^{-2}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{E_a}{8,31} \left( \frac{574 - 497}{497 \cdot 574} \right);$
$k_{V473} = ?$	
$E_a = ?$	

$$5,4714 = E_a \cdot 0,0000325; \quad E_a = 168350,8 \text{ (Дж)}.$$

$$\ln \frac{8,56 \cdot 10^{-2}}{k_{V473}} = \frac{168350,4}{22338,4} = 7,5364; \quad \frac{8,56 \cdot 10^{-2}}{k_{V473}} = e^{7,5364} = 1875;$$

$$k_{V473} = \frac{8,56 \cdot 10^{-2}}{1875} = 4,56 \cdot 10^{-5}$$

Ответ: 168350,8;  $4,56 \cdot 10^{-5}$ .

**Пример 6.** Катализатор снижает энергию активации реакции с 80 кДж/моль до 40 кДж/моль. Определите, как влияет на температурный коэффициент скорости реакции введение в систему катализатора при 250 К.

Решение.

$$\text{Если } T_2 - T_1 = 10, \text{ то } v_2/v_1 = \gamma; \quad \gamma = \frac{v_2}{v_1} = \frac{A \cdot e^{-E_a/RT_2}}{A \cdot e^{-E_a/RT_1}} = e^{E_a/RT_1 - E_a/RT_2}$$

$$\gamma = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$T_2 - T_1 = 10; T_2 = 10 + T_1; \quad \frac{1}{T_1} - \frac{1}{10 + T_1} = \frac{10 + T_1 - T_1}{T_1(10 + T_1)} = \frac{10}{T_1(10 + T_1)} \approx \frac{10}{T_1^2}$$

$$\gamma = e^{\frac{E_a \cdot 10}{R \cdot T_1^2}}; \quad \gamma = e^{\frac{80000 \cdot 10}{8,314 \cdot 250^2}} = 4,66; \quad \gamma = e^{\frac{40000 \cdot 10}{8,314 \cdot 250^2}} = 2,15.$$

Ответ: 2,15.

### 6.3 КАТАЛИЗ, КЛАССИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Катализатор — это вещество, которое изменяет скорость протекания химической реакции, но само при этом не затрачивается. Катализатор непосредственно участвует в механизме химической реакции, но его количество в результате протекания реакции не изменяется. В одном из элементарных актов реакции катализатор затрачивается, а на одном из последующих — выделяется в исходном виде в том же количестве.

Положительный катализатор формирует с реагентами альтернативный переходный комплекс, образование которого требует меньших энергетических затрат, в связи с чем снижается значение энергии активации и повышается скорость реакции. Отрицательный катализатор, наоборот, формирует с реагентами переходный комплекс с большим значением энтальпии образования, что приводит к замедлению скорости реакции.

Гомогенный катализ происходит тогда, когда катализатор находится в той же фазе, что и реагенты. Например, катализатором в процессе образования  $SO_3$  из  $SO_2$  и  $O_2$  может быть  $NO$ . На первом этапе катализа  $NO$  реагирует с  $O_2$  и образует  $NO_2$ . На втором этапе  $NO_2$  реагирует с  $SO_2$  и об-

разуется  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}$ . Таким образом,  $\text{NO}$  в этом процессе не затрачивается. Отметим, что  $\text{NO}_2$  в этом процессе не является переходным комплексом, а представляет собой промежуточное вещество. Гомогенный катализ возможен не только в газовой фазе, но и в жидком растворе. В частности, кислотный катализ в водном растворе классифицируют как гомогенный. Действительно, растворимые вещества находятся в той же фазе, что и ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Катализ с использованием органометаллических комплексов также классифицируют как гомогенный. Упомянутые выше комплексы состоят из катионов металлов (в качестве центральных атомов) и небольших органических молекул (в качестве лигандов). В таких комплексах возможна замена лиганда на молекулу реагента. В результате такой замены молекулы реагентов подвергаются поляризации, меняют свою конформацию (если это возможно), контактируют друг с другом в правильном взаимном расположении. Скорость реакции при правильном подборе органометаллического катализатора значительно повышается. Подобный механизм катализа уже давно создан природой. Большинство ферментов содержат катионы металлов в своих активных центрах. Ферментативный катализ, тем не менее, сложно однозначно проклассифицировать: он сочетает свойства гомогенного и гетерогенного катализа. Несмотря на то, что катализатор (фермент) и его субстрат растворены в воде, фермент обычно имеет гораздо более крупные размеры, чем субстрат. Сам же катализ протекает в активном центре фермента. То есть субстрат сначала должен специфически связаться с активным центром, а затем сформировать переходный комплекс, распад которого даст продукт реакции. Необходимость связывания субстрата с активным центром роднит ферментативный катализ с катализом гетерогенным.

Гетерогенный катализ происходит тогда, когда катализатор существует в фазе, отличной от фазы, в которой существуют реагенты (то есть катализатор обычно твердый, а реагенты находятся в газовой фазе или в растворе). Согласно адсорбционной теории гетерогенного катализа, концентрация реагентов возрастает только на активных центрах катализатора, в которых и происходит сама химическая реакция.

Возвращаясь к ферментативному катализу, необходимо отметить его характерные особенности. Ферменты, как правило, проявляют высокую специфичность к своему субстрату: они связывают только один субстрат или несколько субстратов с одинаковым структурным мотивом. При этом один из субстратов отличается наибольшим сродством к ферменту. Специфичность достигается особенностями строения той части активного центра фермента, с которой субстрат должен образовывать связи. Как правило, ферменты проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с неорганическими катализаторами. Работают ферменты в «мягких» условиях: при температуре  $37\text{ }^\circ\text{C}$  и при атмосферном давлении.

Активность фермента в образце зависит не только от концентрации субстрата, но и от концентрации самого фермента. При многократном избытке субстрата кинетика ферментативной реакции соответствует кинетике реакции нулевого порядка: скорость не зависит от концентрации субстрата (то есть, остаётся постоянной в течение долгого промежутка времени), а детерминируется скоростью количеством молекул самого фермента. Этим пользуются в лабораторной диагностике, когда определяют скорость ферментативной реакции и с помощью перерасчёта переводят её в концентрацию фермента в пробе (фактически, скорость реакции умножают на определенное число, специфическое для данного фермента и метода анализа). Не следует забывать, что изменения активности фермента могут происходить и за счёт мутаций в нём, и за счёт конкурентного связывания его с другим субстратом, и за счёт аллостерической регуляции, и за счёт замены катиона металла в его активном центре. В таких случаях нельзя судить о количестве фермента по скорости его работы, используя стандартную методику. При низкой концентрации субстрата общая активность фермента находится в прямой зависимости от концентрации субстрата. Регуляция работы ферментов осуществляется как на количественном (на уровне их экспрессии и протеолиза), так и на качественном уровне (путём аллостерической регуляции и посттрансляционных модификаций: фосфорилирования, ацетилирования, гликозилирования). Для каждого фермента характерен определённый оптимум pH.

Кинетика гетерогенных реакций имеет несколько характерных особенностей. Концентрации всех твёрдых веществ не включаются в кинетические уравнения и в уравнения для расчёта константы равновесия. В то же время, скорость реакции напрямую зависит от площади поверхности границы раздела фаз, на которой она происходит. Чем более дисперсной является твёрдая фаза, тем выше скорость реакции. Помимо особенностей самой химической реакции, на общую скорость процесса оказывают влияние скорость диффузии реагентов по направлению к твёрдой фазе, адсорбция реагентов на твёрдой фазе, скорость перехода продуктов реакции с поверхности твёрдой фазы в фазу газовую или жидкую (десорбция) и скорость диффузии продуктов реакции в толщу соответствующей фазы.

Об автокатализе говорят тогда, когда продукт реакции играет роль её катализатора. Кривая зависимости концентрации реагента от времени в таком случае будет иметь трёхфазный характер. Сначала скорость реакции будет довольно медленной, затем она начнёт увеличиваться (по мере накопления продукта), а в конце вновь начнёт замедляться по причине уменьшения концентрации реагента.

Сложные химические реакции классифицируют на несколько групп. Выделяют параллельные и последовательные реакции. В параллельных реакциях одновременно образуются несколько продуктов: процесс идёт



несколькими путями в одно и то же время. Последовательные реакции, наоборот, идут только одним путём: продукт каждого элементарного акта является реагентом для следующего. Сопряжённые реакции протекают одновременно, в них участвует как минимум одно общее вещество: одна из сопряжённых реакций (с  $\Delta G < 0$ ) является источником энергии для другой (с  $\Delta G > 0$ ). Так, молекулы АТФ одновременно являются продуктом окисления глюкозы (энергия «хранится» в форме макроэргических связей между кислородом и фосфором) и реагентом в процессе синтеза белка (энергия макроэргических связей «расходуется» на активацию аминокислот — присоединение к ним молекул тРНК). Суммарная для всех этих процессов величина  $\Delta G$  является отрицательной. Цепные реакции протекают в несколько стадий: инициация цепи, продолжение цепи и разрыв цепи. На первом этапе свободные радикалы образуются из молекул (например, под действием света); на втором этапе свободные радикалы атакуют молекулы, образуя при этом другие молекулы и свободные радикалы; на третьем этапе свободные радикалы реагируют друг с другом и образуют молекулы (цепь обрывается).

В фотохимических реакциях источником энергии является свет. Свет состоит из фотонов — квантов. Доказательством того, что свет состоит из квантов (порций), считается явление фотоэффекта: под воздействием света происходит эмиссия электронов с поверхности вещества. В химической реакции, протекающей под воздействием света, не более чем одна молекула реагента может возбудиться в результате абсорбции одного фотона. Если из этой возбуждённой молекулы образуется одна молекула продукта, то квантовый выход фотохимической реакции, собственно, равен отношению количества молекул продукта к количеству поглощённых фотонов. В целом, квантовый выход — это количество индуцированных светом событий на один квант света (величина эта меньше единицы). Рассчитать количество поглощённых фотонов можно как отношение поглощённой энергии к энергии одного фотона. Энергия одного фотона равна произведению постоянной Планка ( $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек) и частоты фотона ( $\nu$ , сек<sup>-1</sup>). Частоту фотона рассчитывают как отношение скорости света ( $c = 3 \cdot 10^8$  м/сек) к длине его волны ( $\lambda$ , м). Соответствующее уравнение для расчёта энергии одного фотона приведено ниже.

$$E = h \cdot \nu = (h \cdot c) / \lambda. \quad (6.16)$$

Обычно длину волны излучения видимой области спектра выражают в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9}$  м) или в Ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10}$  м). В уравнении, приведенном выше, длина волны выражается в метрах.

## ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

### Тема «Химическая кинетика и катализ»

**1. Скорость химической реакции можно выразить:**

- а)  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;    б)  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;    в)  $\text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;    г)  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ?

**2. Скорость простой химической реакции с увеличением времени ее протекания:**

- а) увеличивается;                      в) не изменяется;  
б) уменьшается;                        г) изменяется неоднозначно.

**3. Установите соответствие между физической величиной и факторами, от которых она зависит:**

- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| а) скорость гомогенной реакции;   | 1) природа реагирующих веществ;                |
| б) скорость гетерогенной реакции; | 2) концентрация реагирующих веществ;           |
| в) константа скорости реакции.    | 3) температура;                                |
|                                   | 4) давление (для газов);                       |
|                                   | 5) катализатор;                                |
|                                   | 6) степень раздробленности исходного вещества. |

**4. Математическое выражение для скорости химической реакции, идущей в одну стадию по схеме  $A_{(г)} + 2B_{(г)} \rightarrow C_{(г)}$ , описывается уравнением:**

- а)  $v = k[A][2B]$ ;                      в)  $v = k[A][2B]^2$ ;  
б)  $v = k[A][B]^2$ ;                      г)  $v = k[B]^2$ ;

**5. Выберите правильные утверждения. Константа скорости химической реакции:**

- а) имеет смысл числа активных соударений в уравнении Аррениуса;  
б) в физическом смысле это удельная скорость химической реакции;  
в) чем больше, тем интенсивней протекает реакция;  
г) тем больше, чем больше энергия активации.

**6. По механизму химической реакции сложные реакции делят:**

- а) на последовательные;                      в) гетерогенные;  
б) параллельные;                              г) на сопряженные.

**7. Соотнесите тип реакции с ее определением:**

- |                      |  |
|----------------------|--|
| а) последовательные; | 1) частицы, образующиеся в каждой стадии, генерируют свободные радикалы; |
| б) параллельные;     | 2) продукт одной реакции является исходным веществом другой реакции;     |
| в) сопряженные;      | 3) из одних и тех же исходных веществ образуются разные продукты;        |
| г) цепные.           | 4) одна реакция не может идти без другой.                                |

**8. В цепных реакциях выделяют стадии:**

- а) диффузия реагирующих веществ к межфазной поверхности;
- б) развитие цепи;
- в) отвод продуктов реакции от межфазной поверхности;
- г) обрыв цепи;
- д) инициирование.

**9. Скорость гомогенной реакции, протекающей в несколько стадий, следующих одна за другой, определяется скоростью:**

- а) первой стадии;
- б) заключительной стадии;
- в) самой быстрой стадии;
- г) самой медленной стадии.

**10. В гетерогенных реакциях выделяют стадии:**

- а) диффузия реагирующих веществ к межфазной поверхности;
- б) развитие цепи;
- в) отвод продуктов реакции от межфазной поверхности;
- г) химическая реакция.

**11. Гетерогенная реакция протекает в кинетической области. Это значит, что:**

- а) скорость реакции значительно превышает скорость диффузии реагирующих веществ;
- б) диффузионные процессы протекают значительно быстрее, чем сама химическая реакция;
- в) скорости всех стадий (диффузии реагирующих веществ, отвод продуктов от межфазной поверхности, хим. реакция) гетерогенного процесса соизмеримы;
- г) ее скорость определяется кинетическим уравнением реакции.

**12. Порядок и молекулярность совпадают для реакций:**

- а) сложных;
- б) простых;
- в) последовательных;
- г) параллельных.

**13. Если один из реагентов, участвующих в бимолекулярной реакции, взят в большом избытке, то порядок реакции:**

- а) будет равен молекулярности;
- б) будет меньше молекулярности;
- в) будет больше молекулярности;
- г) будет определяться по веществу, взятому в избытке;
- д) будет определяться по веществу, взятому в недостатке.

**14. Численное значение константы скорости и скорости реакции совпадают для реакций:**

- а) первого порядка;
- б) второго порядка при равной концентрации реагирующих веществ;
- в) любого порядка при концентрации реагентов, равной 1 моль/л;
- г) протекающих в одну стадию (простых) реакций.

**15. Для реакции какого порядка период полупревращения не зависит от концентрации исходных веществ:**

- а) нулевого;      б) первого;      в) второго;      г) третьего.

**16. Укажите методы определения мгновенной скорости реакции:**

- а) графический метод;      г) косвенные;  
б) метод подстановки;      д) метод Освальда (метод избытка).  
в) прямые;

**17. Укажите методы определения порядка реакции:**

- а) прямые;      г) графический метод;  
б) метод подстановки;      д) метод Освальда (метод избытка).  
в) косвенные;

**18. Для некоторой реакции первого порядка при  $C_0 = 1$  моль/л период полупревращения равен 500 с. Период полупревращения (с) данной реакции при  $C_0 = 2$  моль/л равен:**

- а) 500 с;      б) 250 с;      в) 1000 с;      г) 2000 с.

**19. Чтобы при уменьшении концентрации вещества В в четыре раза скорость реакции, протекающей в одну стадию в соответствии с уравнением  $2A + B \rightarrow C$ , не изменилась, концентрацию вещества А необходимо увеличить:**

- а) в 4 раза;      б) в 2 раза;      в) в 2 раза;      г) в 8 раз.

**20. К моменту времени  $t$ , когда скорость реакции, протекающей по уравнению  $A_{(p)} + B_{(p)} = C_{(p)}$  (исходные концентрации А и Б равны), уменьшится в 10 раз, концентрации реагирующих веществ уменьшатся:**

- а) в 10 раз;      б) в 100 раз;      в) в 10 раз;      г) в 5 раз.

**21. При данной температуре реакция омыления эфира  $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$  заканчивается через 2 часа. Если исходную смесь разбавить в 5 раз, то реакция закончится через:**

- а) 50 часов;      б) 25 часов;      в) 10 часов;      г) 100 часов.

**22. Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается с помощью уравнения:**

- а) Аррениуса;      в) Гульдберга–Вааге;  
б) Вант-Гоффа;      г) Рауля.

**23. Повышение скорости химической реакции при увеличении температуры связано:**

- а) с уменьшением энергии активации;  
б) изменением теплового эффекта реакции;  
в) увеличением числа и доли активных частиц;  
г) с увеличением энергии активации.

24. При 20 °С две реакции протекают с одинаковой скоростью, т. е.  $v_1 = v_2$ . Если температурный коэффициент скорости первой реакции равен трем, а второй — четырем, то при 40 °С отношение скоростей  $v_2/v_1$  будет равно:

- а) 4/3;      б) 3/4;      в) 16/9;      г) 32/27.

25. При температуре хранения 25 °С в течении 6 месяцев разлагается X г перекиси водорода. Установите в течение какого времени (сутки) разлагается та же масса вещества, если температуру хранения увеличить до 45 °С,  $\gamma = 3$ .

26. При температуре 50 °С скорость первой реакции равна 0,16 моль/л·с, а второй — 0,09 моль/л·с. Температурный коэффициент первой реакции равен 3, а второй — 4. Укажите значение температуры, при которой скорости обеих реакций будут одинаковыми.

27. Если энергия активации первой реакции  $E_1 = 80$  кДж/моль, а второй  $E_2 = 160$  кДж/моль, то для температурных коэффициентов скоростей реакций  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  выполняется соотношение:

- а)  $\gamma_1 > \gamma_2$ ;      б)  $\gamma_1 < \gamma_2$ ;      в)  $\gamma_1 = \gamma_2$ .

28. Для графического определения значения энергии активации в уравнении Аррениуса необходимо построить график в координатах:

- а)  $k_v = f(T)$ ;      в)  $\ln k_v = f(1/T)$ ;  
 б)  $\ln k_v = f(T)$ ;      г)  $k_v = f(1/T)$ .

29. Установите соответствие между множителями в уравнении

Аррениуса  $k_v = p \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  и их физическим смыслом:

- |  |   |
|--|---|
| а) $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ;                 | 1) теоретическое число двойных соударений;  |
| б) $p \cdot Z$ ;                           | 2) стерический фактор, учитывающий благоприятную ориентацию молекул в момент двойного соударения; |
| в) $p \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ; | 3) число активных соударений;   |
| г) $p$ ;                                   | 4) доля активных соударений от общего числа благоприятных двойных соударений;                     |
| д) $Z$ .                                   | 5) общее число двойных соударений с учетом их благоприятной ориентации.                           |

30. Установите соответствие между множителями в уравнении

ТПК  $k_v = p \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$  и их физическим смыслом:

- |  |  |
|--|--|
| а) $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$ ; | 1) число активных комплексов, разлагающихся за единицу времени в единице объема; |
| б) $p$ ;   | 2) множитель, имеющий физ. смысл предэкспоненты (A) в уравнении Аррениуса;       |

- в)  $p \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$  ;  
 г)  $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$  ;  
 д)  $\Delta H^\ddagger$  .
- 3) величина, имеющая физ. смысл энергии активации в уравнении Аррениуса;  
 4) константа химического равновесия образования ПК;  
 5) стерический множитель, характеризующий вероятность образования ПК.

**31. Повышение скорости реакции при введении в систему катализатора обусловлено:**

- а) уменьшением энергии активации;  
 б) изменением теплового эффекта реакции;  
 в) увеличением кинетической энергии молекул;  
 г) возрастанием числа столкновений молекул.

**32. Неверным является утверждение, что ферменты:**

- а) резко снижают энергетические барьеры реакций;  
 б) их ферментативная активность не зависит от величины рН;  
 в) обладают селективностью действия;  
 г) катализируют химические реакции гораздо эффективнее, чем любые искусственные катализаторы.

### Задачи

**1.** Константа скорости омыления этилацетата раствором КОН равна 2,98 (время в мин, концентрация в моль/л). Вычислить время, необходимое для омыления 50 % эфира КОН, если начальная концентрация КОН равна 0,05 моль/л, а эфира — 0,02 моль/л.

*Ответ:* 5,26 мин.

**2.** Раствор сахара (0,3 моля) в литре 0,1 н раствора HCl подвергается инверсии в течение 20 минут на 32 % сахара. Вычислить константу скорости реакции, определить скорость реакции в начальный момент и через 30 минут от начала реакции.

*Ответ:*  $1,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $5,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,23 \cdot 10^{-3}$

**3.** 0,2 н раствор этилацетата омыляется 0,03 н раствором NaOH в течение 30 минут на 10 %. Сколько минут потребуется для омыления до такой же степени (10 %) 0,1 н раствором NaOH.

*Ответ:* 6 мин

**4.** Реакция  $\text{НСОН} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{НСООН} + \text{H}_2\text{O}$  является реакцией второго порядка и константа скорости ее при 333К равна 0,75 л/(моль·ч). Через какое время прореагирует 99 % исходных веществ, если смешать равные объемы 0,1 М растворов?

*Ответ:* 1320 часов

5. Константа скорости реакции разложения фосфина при 953 К равна  $1,8 \cdot 10^{-2}$ , а при 918 К она равна  $3,8 \cdot 10^{-3}$ . Вычислите энергию активации реакции и константу скорости этой реакции при 988 К.

*Ответ:* 323230 Дж;  $7,6 \cdot 10^{-2}$

6. При 298 К некоторая реакция заканчивается за 2,5 часа. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 3, рассчитайте, при какой температуре реакция закончится в течение 20 минут.

*Ответ:* 316,3 К

7. При 363 К некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитать, через сколько минут реакция закончится при 413 К и 333 К.

*Ответ:* 6,1 мин; 250 мин

8. Для реакции разложения HI константа скорости при 553 К равна  $7,96 \cdot 10^{-7}$  л/ (моль·с), а при 573 К она равна  $3,26 \cdot 10^{-6}$  л/ (моль·с). Определите температурный коэффициент скорости реакции.

*Ответ:* 2

9. Константа скорости разложения NO при 967 К равна 0,135, а при 1085 К равна 3,70. Найти энергию активации, константу скорости реакции при 823 К и число столкновений в секунду при единичных концентрациях.

*Ответ:* 244630 Дж;  $6,56 \cdot 10^{-4}$

10. Энергия активации гидролиза сахарозы в кислой среде при 310 К равна 106,7 кДж/моль, а в присутствии фермента сахаразы — 36,4 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает данная реакция в присутствии сахаразы?

*Ответ:* в  $7,1 \cdot 10^{11}$  раз

11. Как изменится скорость реакции при внесении катализатора, если без катализатора энергия активации равна 125604 Дж/моль, а с катализатором 113044 Дж/моль? Температура в обоих случаях равна 325 К.

*Ответ:* в 105 раз

12. Определите порядок реакции  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ , если в одном опыте давление за 30 мин уменьшилось с  $1,05 \cdot 10^5$  Па до  $9,24 \cdot 10^4$  Па, а в другом опыте за тот же промежуток времени — с  $7,13 \cdot 10^4$  Па до  $6,24 \cdot 10^4$  Па.

*Ответ:* 1

## ГЛАВА 7 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Изучение термохимии, в частности, калориметрии как метода физико-химического анализа играет важную роль в системе фармацевтического образования, так как специальность провизора имеет аналитическую направленность.

Калориметр — прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для определения теплоемкостей. Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью, в которой растворяется исследуемое вещество, и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляются пробирка с исследуемым веществом и датчик температуры. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой.

Температура калориметрической жидкости обычно изменяется со временем вследствие теплообмена с окружающим воздухом: она может повышаться или понижаться в зависимости от разности температур воздуха и калориметрической жидкости. В ходе опыта необходимо измерить только изменение температуры за счет проводимого процесса.

Все лабораторные работы в разделе «Термохимия» осуществляются с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия», состоящего из центрального контроллера и модуля «Термостат» в комплекте с термодатчиком. Термостат используется в пассивном режиме как калориметр. В ходе выполнения работ также необходимо использование мешалки.

Измерение температуры раствора контролируется датчиком температуры, который подключается к измерительным каналам «температура» (1-му или 2-му) термостата, режимы работы центрального контроллера — с помощью компьютера.

Перед выполнением экспериментальных работ необходимо изучить правила работы с УЛК «Химия».

**Работа 1.** Определение константы термостата-калориметра.

*Цель работы:* определить постоянную калориметра с изотермической оболочкой по теплоте растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия», компьютер с программой `elSMS2.exe`, весы электронные, стеклянный стаканчик  $150 \text{ см}^3$ , вода дистиллированная, хлорид аммония.



*Ход работы:* включить прибор и установить необходимые настройки согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия» (прил. 3).

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра внести  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке должны быть плотно закрыты пробками.)

Звесить навеску соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  массой  $3,000 \text{ г}$  на электронных весах и количественно перенести в пробирку. Пробирку вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение  $5 \text{ минут}$ ).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия» (прил. 3). Подождать пока контроллер запишет  $10$  показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) высыпать соль из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти ( $100$ ) не будут заполнены.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

По графику определить действительное изменение температуры при растворении соли  $\Delta T$  и рассчитать постоянную калориметра по формуле:

$$K = \pm \frac{Q}{\Delta T} - (m_c - m_v) \cdot c_p,$$

где перед формулой «+», если  $\Delta T > 0$ , перед формулой «-», если  $\Delta T < 0$ ;  $K$  — постоянная калориметра;  $Q$  — теплота растворения соли, Дж (значение взять из справочных данных);  $\Delta T$  — действительное изменение температуры процесса растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , найденное графическим методом из полученных в ходе эксперимента данных;  $m_c$  — масса соли, г;  $m_v$  — масса воды, г;  $c$  — теплоемкость раствора, Дж/(г·К); (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды:  $c_p = 4,18 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$ ).

Полученные данные внести в таблицу:

$Q, \text{ Дж}$	
$\Delta T$	
$m_c, \text{ г}$	
$m_v, \text{ г}$	
$c, \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	
$K$	

**Расчет теплоты растворения соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по справочным данным.**  
 Значение  $Q$  получаем с помощью значений из справочника:

Для соли $\text{NH}_4\text{Cl}$	Моляльность $C_m$ , моль/кг	Интегральная теплота растворения $\Delta H_m$ , кДж/моль
	0,5	15,27
	1,0	15,31

Моляльность используемого раствора соли  $C_m = 0,56$  моль/кг. Интегральную теплоту растворения для этого значения моляльности найдем методом интерполяции.

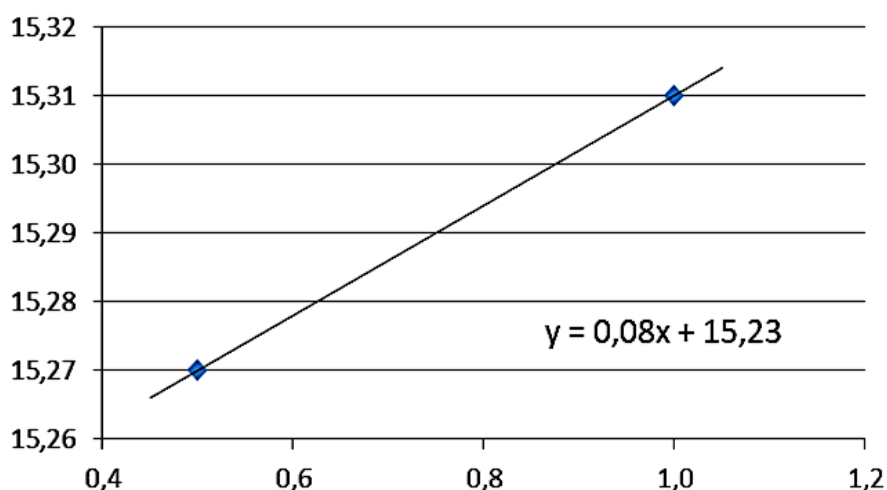


Рис. 7.1. Зависимость интегральной теплоты растворения от моляльности для  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$$\Delta H_m = 0,08 \cdot C_m + 15,23.$$

Рассчитаем значение интегральной теплоты растворения для используемого раствора:

$$\Delta H_m = 0,08 \cdot 0,56 + 15,23 = 15,27 \text{ кДж/моль} = 15,27 \cdot 10^3 / 53,5 = 285 \text{ Дж/г.}$$

При растворении 3 г соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$Q = 285 \cdot 3 = 855 \text{ Дж.}$$

Этот результат подставляем в формулу для расчета константы калориметра  $K$ .

**Работа 2.** Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

*Цель работы:* определить теплоту, которая выделяется при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия», компьютер с программой elsms2.exe, стеклянный стаканчик на 150 см<sup>3</sup>, вода дистиллированная, пробирка, раствор  $\text{NaOH}$  с  $C = 0,15$  моль/дм<sup>3</sup> и раствор  $\text{HCl}$  с  $C = 5$  моль/дм<sup>3</sup>.

*Обоснование работы:* при взаимодействии одного моль эквивалента сильной кислоты с одним моль эквивалента сильного основания, независимо от их природы, в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты (55,9 кДж/моль при 298 К).

Постоянство численных значений теплоты реакции нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, которые в водных растворах полностью диссоциированы, молекулы воды образуются из ионов  $H^+$  (точнее из ионов гидроксония —  $H_3O^+$ ) кислоты и гидроксид-ионов  $OH^-$  основания:  $H^+ + OH^- = H_2O$ .

При определении тепловых эффектов нейтрализации необходимо учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, т. е. нужно учитывать еще две промежуточные теплоты разбавления.

*Ход работы:* включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия».

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором HCl объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор кислоты из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

*Вылить содержимое стакана в емкость для отходов. Стакан промыть проточной водой, а затем ополоснуть дистиллированной водой.*

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см<sup>3</sup> раствора NaOH. Установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором HCl объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор кислоты из пробирки в стакан через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить два графика зависимости изменения температуры от времени:

- 1) изменение температуры при разведении кислоты,
- 2) изменение температуры при нейтрализации кислоты основанием.

По графикам определить действительное изменение температуры при разведении раствора кислоты и при нейтрализации кислоты щелочью, и рассчитать теплоту реакции нейтрализации.

В данной работе к большему объему щелочи прибавляется небольшой объем кислоты, поэтому объем щелочи мало изменится при вливании в нее кислоты, теплота разведения щелочи кислотой мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения кислоты щелочью в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации. Тогда

$$Q_1 = Q + Q_2,$$

где  $Q$  — теплота нейтрализации;  $Q_1$  — теплота нейтрализации и разведения;  $Q_2$  — теплота разведения.

Теплоту реакции нейтрализации определяют по формуле:

$$Q = (m_1c_1 + m_2c_2 + K) \cdot \Delta T_1 - (m_2c_2 + m_3c_3 + K) \cdot \Delta T_2,$$

где  $m_1, c_1$  — масса и теплоемкость раствора щелочи;  $m_2, c_2$  — масса и теплоемкость раствора кислоты;  $m_3, c_3$  — масса и теплоемкость воды;  $\Delta T_1, \Delta T_2$  — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Если принять, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды ( $c_1 = c_2 = c_3 = c$ ), то формула для расчета теплоты реакции нейтрализации примет вид:

$$Q = (m_1c + m_2c + K) \cdot (\Delta T_1 - \Delta T_2).$$

Полученное численное значение теплоты пересчитать на 1 моль кислоты:

$$q = \frac{Q \cdot 1000}{V \cdot C},$$

где  $V$  — объем раствора кислоты, см<sup>3</sup>;  $C$  — концентрация кислоты, моль/дм<sup>3</sup>.

В выводе по численному значению теплоты определить, экзо- или эндотермической является реакция нейтрализации.

**Работа 3.** Определение теплоты диссоциации слабого основания.

*Цель работы:* определить теплоту диссоциации слабого основания  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия»; компьютер с программой `elms2.exe`; стеклянный стаканчик на  $150 \text{ см}^3$ , вода дистиллированная, пробирка, раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с  $C = 5$  моль/ $\text{дм}^3$  и раствор  $\text{HCl}$  с  $C = 0,15$  моль/ $\text{дм}^3$ .

*Обоснование работы:* слабые электролиты, в частности слабые кислоты и основания в растворе диссоциируют на ионы не полностью. Поэтому при смешивании слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой наряду с образованием воды из ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  идет процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания. Так как при смешивании необходимо учитывать разведение кислот и оснований, то тепловой эффект смешения в этом случае будет равен сумме следующих тепловых эффектов:

- 1 — теплоты образования воды из ионов;
- 2 — теплоты диссоциации слабой кислоты или слабого основания;
- 3 — теплоты разведения раствора кислоты раствором основания;
- 4 — теплоты разведения раствора основания раствором кислоты.

*Ход работы.* Включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия».

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор аммиака из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

*Вылить содержимое стакана в емкость для отходов. Стакан промыть проточной водой, а затем ополоснуть дистиллированной водой.*

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать  $100 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$ . Установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укреп-

ленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор аммиака из пробирки в стакан через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить два графика зависимости изменения температуры от времени: 1) изменение температуры при разведении раствора слабого основания, 2) изменение температуры при нейтрализации сильной кислоты слабым основанием.

По графикам определить действительное изменение температуры при разведении раствора аммиака и при нейтрализации кислоты основанием, и рассчитать теплоту диссоциации слабого основания  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В данной работе к большому объему раствора кислоты прибавляется небольшой объем раствора основания, поэтому объем раствора кислоты мало изменится при вливании в нее основания, теплота разведения кислоты мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения раствора основания кислотой в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации. Тогда

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_{\text{дисс}},$$

где  $Q_{\text{дисс}}$  — теплота диссоциации;  $Q_1$  — теплота нейтрализации и разведения;  $Q_2$  — теплота образования воды;  $Q_3$  — теплота разведения.

Теплоту диссоциации определяют по формуле (приняв, что теплоемкости растворов основания и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды ( $c_1 = c_2 = c_3 = c$ )):

$$Q_{\text{дисс}} = (m_1c + m_2c + K) \cdot \Delta T_1 - Q_2 - (m_1c + m_3c + K) \cdot \Delta T_2,$$

где  $m_1$ ,  $c_1$  — масса и теплоемкость раствора основания;  $m_2$ ,  $c_2$  — масса и теплоемкость раствора кислоты;  $m_3$ ,  $c_3$  — масса и теплоемкость воды;  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно;  $Q_2$  — теплота образования воды (использовать значение, полученное в лабораторной работе «Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием»).

Полученное численное значение теплоты пересчитать на 1 моль основания:

$$q = \frac{Q \cdot 1000}{V \cdot C},$$

где  $V$  — объем раствора основания,  $\text{см}^3$ ;  $C$  — концентрация основания, моль/ $\text{дм}^3$ .

В выводе по численному значению теплоты определить, экзо- или эндотермической является реакция нейтрализации.

**Работа 4.** Определение теплоты растворения безводной соли сульфата меди.

*Цель работы:* определить теплоту растворения безводного сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4$ .

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия»; компьютер с программой `elms2.exe`; стеклянный стаканчик на  $150 \text{ см}^3$ ; вода дистиллированная; пробирка; навеска соли  $\text{CuSO}_4$  массой 3 г.

*Ход работы.* Включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия».

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с точной навеской соли  $\text{CuSO}_4$  массой 3 г вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки. Затем **быстро** (!!!) высыпать соль из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. (Проводить измерения пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.)

На основании полученных данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

По графику определить действительное изменение температуры при растворении соли и рассчитать теплоту растворения  $\text{CuSO}_4$  по формуле:

$$Q = [(m_c + m_b)c + K] \cdot \Delta T,$$

где  $Q$  — теплота растворения соли, Дж;  $K$  — постоянная калориметра, (использовать значение полученное в лабораторной работе «Определение константы термостата-калориметра»);  $\Delta T$  — действительное изменение

температуры процесса растворения  $\text{CuSO}_4$ , найденное графическим методом из данных полученных в ходе эксперимента;  $m_c$  — масса соли, г;  $m_b$  — масса воды, г;  $c$  — теплоемкость раствора (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды  $c_p = 4,18$  Дж/(гК)).

Удельную теплоту растворения рассчитать по формуле:

$$q = \frac{Q}{m_c},$$

где  $q$  — удельная теплота растворения, Дж/г;  $Q$  — теплота растворения соли, Дж;  $m_c$  — масса соли, г.

**Работа 5.** Определение удельной теплоты гидратации.

*Цель работы:* определить теплоту гидратообразования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия», компьютер с программой `elms2.exe`; стеклянный стаканчик объемом  $150 \text{ см}^3$ , вода дистиллированная, навеска соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 3 г.

*Ход работы.* Включить прибор и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия».

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с точной навеской соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 3 г вставить в отверстие крышки калориметра. (Подождать, пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым и незначительным или не будет наблюдаться не менее 5 минут.)

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с УЛК «Химия». Подождать, пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки. Затем **быстро** (!) высыпать соль из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой.

На основании полученных данных построить график зависимости изменения температуры от времени. По графику определить действительное изменение температуры при растворении соли и рассчитать теплоту растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Для определения теплоты растворения соли использовать формулу:

$$Q = [(m_c + m_b)c + K] \Delta T,$$

где  $Q$  — теплота растворения соли, Дж;  $K$  — постоянная калориметра (использовать значение, полученное в ходе лабораторной работы «Определение константы термостата-калориметра»);  $\Delta T$  — действительное изменение температуры процесса растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , найденное графическим методом из данных, полученных в ходе эксперимента;  $m_c$  — масса



соли, г;  $m_{\text{в}}$  — масса воды, г;  $c$  — теплоемкость раствора (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды  $c_{\text{р}} = 4,18$  Дж/(г·К)).

Рассчитать удельную теплоту растворения по формуле:

$$q = \frac{Q}{m_{\text{с}}},$$

где  $q$  — удельная теплота растворения, Дж/г;  $Q$  — теплота растворения соли, Дж;  $m_{\text{с}}$  — масса соли, г.

Разность теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата будет равна теплоте гидратообразования. Рассчитывается при помощи формулы:

$$Q_{\text{гидр}} = Q(\text{CuSO}_4) - Q(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

**Работа 6.** Определение температуры плавления дифениламина и нафталина. Расчет изменения энтропии при плавлении.

*Цель работы:* методом термического анализа определить температуры плавления дифениламина и нафталина, а также научиться рассчитывать энтальпию фазового перехода.

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия»; ампулы, содержащие нафталин и дифениламин; компьютер с программой elsms2.exe.

*Ход работы.* Включить прибор и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия».

Поместить ампулы, содержащие чистый дифениламин (№ 10) и нафталин (№ 0), в гнезда «НАГРЕВ» 5 и 6 соответственно. Проводить нагрев до температуры 90–95 °С, фиксируя значения температуры через каждые 10 с. Для фиксирования и обработки данных использовать программу elsms2.exe.

Провести анализ полученных кривых нагревания и определить температуры плавления дифениламина и нафталина.

Рассчитать для данных веществ изменение энтропии при плавлении по формуле:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

где  $\Delta H$  — молярная энтальпия плавления: для нафталина она равна 19,29 кДж/моль, для дифениламина — 17,86 кДж/моль;  $T$  — температура фазового перехода нафталина (дифениламина).

Сделать вывод об изменении энтропии при фазовом переходе от твердого состояния к жидкому состоянию, т. е. плавлении.

**Работа 7.** Построение диаграммы плавкости бинарной системы дифениламин-нафталин.

*Цель работы:* методом термического анализа построить диаграмму плавкости системы фенол-нафталин и провести ее анализ.

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия» с модулем «Термический анализ» в комплекте с 11 ампулами, содержащими смеси дифениламина и нафталина различных составов (от 10 до 90 %) и ампулы с чистым дифениламином и нафталином, компьютер с программой *elSMS2.exe* для обработки полученных данных.

*Ход работы:*

1. Включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия».

2. Поместить ампулы № 7–9 со смесью дифениламин–нафталин в гнезда нагрева в соответствии со схемой на рис. 7.2, *а*. Произвести нагрев до 80–85 °С.

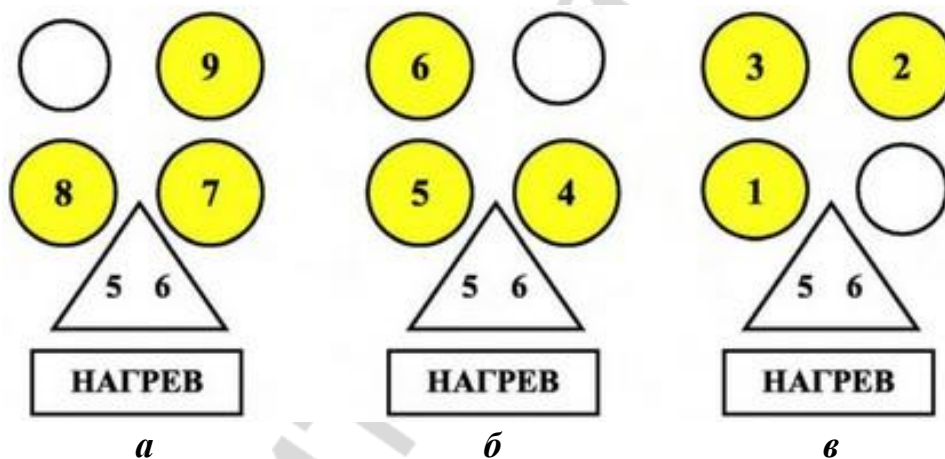


Рис. 7.2. Расположение ампул в группе гнезд «НАГРЕВ» в каждом из экспериментов

3. По завершении нагрева (достижении заданной температуры с последующей выдержкой при ней не менее 5 мин) ампулы быстро переместить в группу гнезд «ИЗМЕРЕНИЕ» (согласно схеме на рис. 7.3, *а*) и включить запись данных. В гнездах «ИЗМЕРЕНИЕ» происходит постепенное охлаждение ампул с фиксированием значения температуры через определенный интервал времени (20 с). Фиксирование и обработка всех данных проводится с помощью компьютерной программы *elSMS2.exe*.

4. По завершении измерений изменения температуры ампулы № 7–9 помещают в группу гнезд «ХРАНЕНИЕ».

5. Повторить эксперимент для ампул № 4–6 согласно схеме на рис. 7.2, *б* и 7.3, *б*, а затем для ампул № 1–3 согласно схеме на рис. 7.2, *в* и 7.3, *в* (в последнем случае нагрев вести до 90–95 °С, а фиксирование значения температуры при охлаждении ампул каждые 15 с).

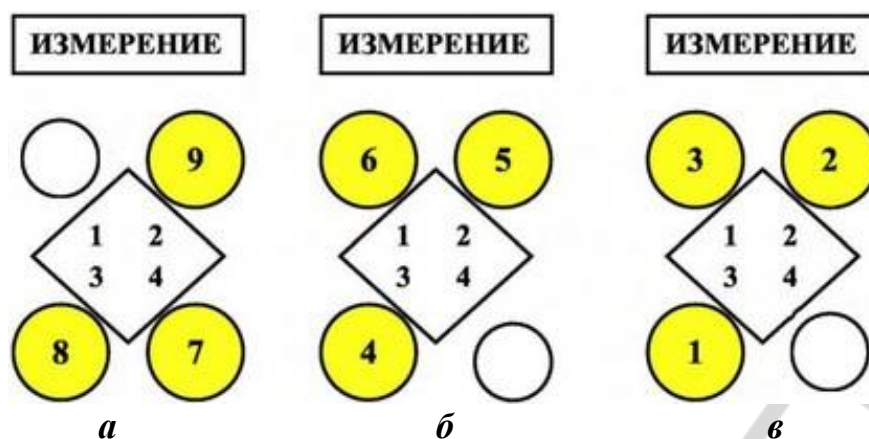


Рис. 7.3. Расположение ампул в группе гнезд «ИЗМЕРЕНИЕ» в каждом из экспериментов

6. Провести анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам на графиках определить температуры фазовых переходов для исследуемых смесей, результаты занести в таблицу:

Номер ампулы	Содержание нафталина, %	Содержание дифениламина, %	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
0	100	0		–
1	90	10		
2	80	20		
3	70	30		
4	60	40		
5	50	50		
6	40	60		
7	30	70		
8	20	80		
9	10	90		
10	0	100		–

7. Значение для ампул «0» и «10» взять из лабораторной работы «Определение температуры плавления дифениламина и нафталина. Расчет изменения энтропии при плавлении».

8. На основании полученных данных построить фазовую диаграмму системы дифениламин – нафталин.

В выводе провести полный анализ диаграммы, при этом необходимо определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме.

**Работа 8.** Определение коэффициента распределения уксусной кислоты между органическим растворителем и водой.

*Цель работы:* изучить распределение уксусной кислоты между двумя несмешивающимися жидкостями (водой и органическими растворителями: диэтиловым эфиром, толуолом, ксилолом и др.).

*Приборы и реактивы:* три штатива для укрепления трех делительных воронок на 100–200 см<sup>3</sup>, мерные цилиндры на 50 см<sup>3</sup> или пипетки Мора на

25 см<sup>3</sup>, бюретка на 25 см<sup>3</sup>, 3 колбы или 3 стакана на 50–100 см<sup>3</sup>. Водные растворы уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,2, 0,4 и 0,8 моль/дм<sup>3</sup>, водные растворы гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1–0,2 моль/дм<sup>3</sup>; органические растворители — диэтиловый эфир, толуол, ксилол, четыреххлористый углерод и др., фенолфталеин.

*Ход работы.* В каждую из трех делительных воронок вносят с помощью пипетки Мора или мерного цилиндра по 25 см водного раствора уксусной кислоты, но разной концентрации: 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, 0,4 моль/дм<sup>3</sup> и 0,8 моль/дм<sup>3</sup> и по 25 см<sup>3</sup> органического растворителя. Отверстие делительной воронки закрывают пробкой и вручную встряхивают 1–2 минуты, затем укрепляют в штативе и оставляют до полного расслоения жидкостей. Пока идет расслоение жидкостей в колбочки для титрования с помощью пипетки Мора вносят по 5 см<sup>3</sup> исходного водного раствора уксусной кислоты, добавляют 20 мл воды и титруют раствором гидроксида натрия в присутствии 1–2 капель индикатора фенолфталеина до появления исчезающей розовой окраски.

После того, как наступило четкое разделение слоев (верхний — органический, нижний — водный), нижний слой сливают в чистый стакан или колбу, следя за тем, чтобы в него не попали капельки органической жидкости. Во избежание этого в делительной воронке обычно оставляют ≈ 1 см<sup>3</sup> водного раствора. Органический слой сливают в специальный сосуд для сбора органических жидкостей. Водные растворы уксусной кислоты после экстракции, которые считаются равновесными, используют для определения концентрации кислоты. В этом случае также в 3 колбочки для титрования с помощью пипетки Мора отбирают 5 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты после экстракции, добавляют 20 см<sup>3</sup> воды и титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

*Обработка экспериментальных данных:*

1. Рассчитывают исходные концентрации уксусной кислоты (до экстракции) по результатам титрования по формуле:

$$C^{\text{в}}_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot 5,$$

По этой же формуле рассчитывают и концентрацию уксусной кислоты в водных растворах после экстракции.

2. Рассчитывают равновесную концентрацию уксусной кислоты в органической фазе ( $C^0\text{CH}_3\text{COOH}$ ) по формуле, которая справедлива, если при экстракции взяты равные объемы водного и органического растворителя

$$C^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = C^{\text{в}}_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - C^{\text{в}}_{\text{кон}}(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

где  $C^{\text{в}}_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH})$  — концентрация кислоты в водной фазе до экстракции;  $C^{\text{в}}_{\text{кон}}(\text{CH}_3\text{COOH})$  — концентрация кислоты в водной фазе после экстракции.

3. Рассчитывают коэффициент распределения уксусной кислоты между органическим растворителем и водой по формуле:

$$D = \frac{C^0(\text{CH}_3\text{COOH})}{C^B(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где  $C^B(\text{CH}_3\text{COOH})$  — концентрация кислоты в водной фазе после экстракции.

Полученные данные вносят в таблицу:

№ опыта	До экстракции		После экстракции			D
	$C^B_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ , моль/дм <sup>3</sup>	V(NaOH), см <sup>3</sup>	V(NaOH), см <sup>3</sup>	$C^B_{\text{кон}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ , моль/дм <sup>3</sup>	
1						
2						
3						

В выводе отмечают значение коэффициента распределения уксусной кислоты между водной и органической фазами при данной температуре и факторы, влияющие на его значение.

**Работа 9.** Изучение кинетики реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью методом потенциометрии.

*Цель работы:* определить энергию активации реакции омыления уксусноэтилового эфира.

*Задачи:*

1. При различных температурах провести реакцию омыления уксусноэтилового эфира в условиях избытка эфира.
2. Графическим способом определить константу скорости реакции.
3. По значениям констант скоростей, полученных при разных температурах, рассчитать энергию активации.

*Приборы и реактивы:* учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным и хлорсеребряным электродами, стаканчиком, мешалкой и датчиком температуры; 0,01 М раствор NaOH, уксусноэтиловый эфир, дистиллированная вода, лабораторная посуда.

*Ход работы:*

1. Термостат наполняют дистиллированной водой и устанавливают в него стаканчик со 100 см<sup>3</sup> предварительно приготовленного раствора гидроксида натрия NaOH (0,01 М). Термостат закрывают крышкой и устанавливают стеклянный и хлоридсеребряный электроды и термодатчик.
2. Включают УЛК «Химия» и запускают программу управления на ПК.
3. Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (в первом опыте в этом нет необходимости). Обеспечивают перемешива-

ние раствора в ячейке и, когда температура ячейки установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего пункта.

4. Отбирают пипеткой предварительно рассчитанный объем этилацетата (эфир должен быть взят по крайней мере в десятикратном избытке) и его вливают в ячейку.

5. Прекращают перемешивание раствора в ячейке и начинают измерение ЭДС составленного гальванического элемента ( $E$ ) в течение 10 минут с интервалом в одну минуту.

6. Полученные данные заносят в таблицу:

№ опыта	T, К	T <sup>-1</sup> , К <sup>-1</sup>	tgα	b <sub>0</sub>	k	lnk
1						
2						
3						

Строят график в координатах  $E - t$  и, определив тангенс угла наклона, рассчитывают константу скорости реакции  $k$ .

$$E_t = E_0 + t \cdot \text{tg}\alpha,$$

где  $E_t$  — измеряемая разность потенциалов в момент времени  $t$  от начала опыта;  $E_0$  — разность потенциалов в начальный момент времени;  $\text{tg}\alpha$  — тангенс угла наклона графика зависимости  $E - t$ ;  $t$  — время, с.

$$\text{tg}\alpha = k \cdot b_0 \cdot C_{\text{эф}},$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $b_0$  — коэффициент, равный  $RT/F$ ;  $C_{\text{эф}}$  — концентрация эфира,  $C_{\text{эф}} = 9,867$  моль/л;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);  $F$  — постоянная Фарадея,  $F = 96485,3383(83)$  Кл·моль<sup>-1</sup>;  $T$  — температура, К.

7. Проводят опыт еще дважды, повторяя п. 1–6 при других значениях температуры. Заданную температуру устанавливают с помощью термостата.

8. Рассчитав значения констант скоростей при разных температурах, строят график зависимости  $\ln k - T^{-1}$  и находят тангенс угла наклона. Энергию активации вычислить по формуле:  $E_a = \pm \text{tg}\alpha \cdot R$ .

9. Сделать вывод о проделанной работе.

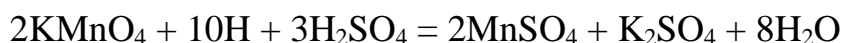
**Работа 10.** Изучение влияния катализатора на скорость химической реакции.

*Цель работы:* изучить каталитическое действие ионов на скорость химических реакций.

*Ход работы.*

**Опыт 1.** Каталитическое действие иона  $\text{NO}_3^-$  на реакцию восстановления перманганата калия атомарным водородом.

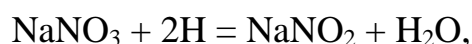
Основная реакция в данном опыте сводится к восстановлению  $\text{KMnO}_4$  атомарным водородом, получающимся в результате взаимодействия цинка с серной кислотой:



или



Эта реакция протекает очень медленно, но скорость ее значительно возрастает при добавлении  $\text{NaNO}_3$ . Каталитическое действие  $\text{NaNO}_3$  объясняется его участием в двух быстро протекающих последовательных реакциях:



В первой реакции происходит восстановление нитрата натрия до нитрита натрия атомарным водородом, во второй — окисление образовавшегося нитрита натрия обратно в нитрат натрия перманганатом калия в кислой среде. Из этих уравнений реакций видно, что  $\text{NaNO}_3$  участвует в образовании промежуточного продукта — нитрита и снова регенерируется во второй реакции.

*Выполнение опыта.* Наливают в 3 пробирки одинаковые объемы (3 мл) подкисленного серной кислотой раствора  $\text{KMnO}_4$ . Добавляют в пробирки указанные ниже реактивы и сравнивают скорость обесцвечивания перманганата:

Пробирка 1:  $\text{Zn}$  (пыль или гранула).

Пробирка 2:  $\text{Zn}$  и 3–5 капель раствора  $\text{NaNO}_3$ .

Пробирка 3: 3–5 капель раствора  $\text{NaNO}_2$ .

Результат опыта в пробирке 3 подтверждает рассмотренный выше механизм каталитического действия  $\text{NO}_3^-$ -иона: обесцвечивание  $\text{KMnO}_4$  нитритом натрия в кислой среде происходит практически мгновенно.

**Опыт 2.** Каталитическое действие иона  $\text{Mn}^{2+}$  на реакцию восстановления перманганата калия щавелевой кислотой в кислой среде (аутокатализ).

Взаимодействие  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при комнатной температуре протекает очень медленно. Катализатором этой реакции является ее продукт — катионы  $\text{Mn}^{2+}$ :



*Выполнение опыта.* Наливают в две пробирки по 2 мл растворов  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ , подкисленного серной кислотой. В одну из пробирок добавляют несколько капель раствора соли  $\text{Mn}^{2+}$ . Сравнивают время, необходимое для обесцвечивания  $\text{KMnO}_4$  в обоих случаях.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барковский, Е. В.* Химическая термодинамика для провизоров. Основные понятия и законы термодинамики : учеб.-метод. пособие / Е. В. Барковский, В. В. Хрусталев, С. В. Ткачев. Минск : БГМУ, 2015. 136 с.
2. *Барковский, Е. В.* Термохимия : практикум / Е. В. Барковский, Е. Ю. Буйницкая, В. В. Хрусталёв. Минск : БГМУ, 2012. 32 с.
3. *Курс физической химии* / Я. И. Герасимов [и др.] ; под общ. ред. Я. И. Герасимова. Москва, Ленинград : Химия, 1964. Т. 1. 624 с.
4. *Глизов, В. М.* Основы физической химии / В. М. Глизов. Москва : Высшая школа, 1981. 456 с.
5. *Голиков, Г. А.* Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. Москва : Высшая школа, 1988. 384 с.
6. *Еремин, Е. Н.* Основы химической термодинамики / Е. Н. Еремин. Москва : Высшая школа, 1974. 341 с.
7. *Исаев, С. И.* Курс химической термодинамики / С. И. Исаев. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Высшая школа, 1987. 271 с.
8. *Карапетьянци, М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянци. 3-е изд., перераб. и доп. Москва : Химия, 1975. 584 с.
9. *Киреев, В. А.* Курс физической химии / В. А. Киреев. 3-е изд., перераб. и доп. Москва : Химия, 1975. 776 с.
10. *Лушпа, А. И.* Основы химической термодинамики и химической кинетики / А. И. Лушпа. Москва : Машиностроение, 1981. 240 с.
11. *Маршалл, Э.* Биофизическая химия / Э. Маршалл. Москва : Мир, 1981. Т. 1. 358 с.
12. *Мелешко, Л. О.* Молекулярная физика и введение в термодинамику / Л. О. Мелешко. Минск : Вышэйшая школа, 1977. 384 с.
13. *Николаев, Л. А.* Физическая химия / Л. А. Николаев. Москва : Высшая школа, 1972. 296 с.
14. *Полтораки, О. М.* Лекции по химической термодинамике / О. М. Полтораки. Москва : Высшая школа, 1971. 256 с.
15. *Пятров, Г. С.* Введение в физическую химию. В 2 ч. Ч. 1 / Г. С. Пятров, В. В. Пальков, В. В. Карпович. Минск : Технокринг, 2003. 168 с.
16. *Соляков, В. К.* Введение в химическую термодинамику / В. К. Соляков. Москва : Химия, 1974. 224 с.
17. *Уильмс, В.* Физическая химия для биологов / В. Уильмс, Х. Уильямс. Москва : Мир, 1976. 600 с.
18. *Хачкурузов, Е. А.* Основы общей и химической термодинамики / Е. А. Хачкурузов. Москва : Высшая школа, 1979. 208 с.
19. *Химическая термодинамика к курсу общей химии.* Москва : МГУ, 1973. 293 с.
20. *Чанг, Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам / Р. Чанг. Москва : Мир, 1980. 662 с.
21. *Эдсол, Дж.* Биотермодинамика / Дж. Эдсол, Х. Гатфренд. Москва : Мир, 1986. 296 с.
22. *Эткинс, П.* Физическая химия / П. Эткинс. Москва : Мир, 1980. Т. 1. 580 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. Основные понятия и определения химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия.....	4
1.1 Введение.....	4
1.2 Основные понятия и определения.....	6
1.3 Первый закон термодинамики .....	44
1.4 Применение первого закона термодинамики к различным процессам для определения работы и теплоты в системе идеального газа .....	47
1.5 Приложение первого закона термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса .....	53
1.6 Теплоемкость .....	56
1.7 Уравнение Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры .....	61
Глава 2. Второй закон термодинамики. Третий закон термодинамики ....	75
2.1 Второй закон термодинамики.....	75
2.2 Статистическое определение энтропии .....	78
2.3 Термодинамическое определение энтропии .....	82
2.4 Энтропия как мера беспорядка.....	87
2.5 Расчет изменения энтропии для различных процессов .....	89
2.6 Третий закон термодинамики .....	98
2.7 Расчет изменения энтропии в химических реакциях .....	102
Глава 3. Термодинамические потенциалы.....	106
3.1 Критерии самопроизвольности процессов в неизолированных системах .....	106
3.2 Изменение термодинамического потенциала как мера максимальной полезной работы обратимого процесса .....	108
3.3 Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов.....	111
3.4 Расчет изменения термодинамических потенциалов в химической реакции .....	113
3.5 Связь между энергией Гельмгольца и энергией Гиббса.....	120
3.6 Полные и частные дифференциалы термодинамических потенциалов для закрытых систем постоянного состава .....	121

3.7 Полные и частные дифференциалы термодинамических потенциалов для систем переменного состава .....	130
Глава 4. Термодинамика химического равновесия .....	142
4.1 Химический процесс. Химическая переменная. Химическое сродство .....	142
4.2 Основные признаки и свойства химического равновесия .....	149
4.3 Константа химического равновесия гомогенных реакций .....	154
4.4 Константа химического равновесия гетерогенных реакций .....	157
4.5 Вывод выражения для константы равновесия химической реакции .....	158
4.6 Расчет констант химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин .....	161
4.7 Уравнение изотермы химической реакции .....	165
4.8 Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^0_T$ и энергия Гиббса $\Delta_r G^0$ химической реакции .....	168
4.9 Уравнения изобары и изохоры химической реакции .....	175
4.10 Влияние внешних условий на химическое равновесие .....	179
Глава 5. Термодинамика фазовых переходов .....	189
5.1 Термодинамика фазовых переходов в однокомпонентных системах .....	189
5.2 Фазовые переходы в двухкомпонентных системах .....	198
5.2 Трёхкомпонентные системы .....	215
Глава 6. Химическая кинетика .....	230
6.1 Основы экспериментальной химической кинетики .....	230
6.2 Теоретические основы химической кинетики .....	238
6.3 Катализ, классификация сложных реакций .....	245
Глава 7. Экспериментальные работы .....	255
Список использованной литературы .....	271

Учебное издание

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

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ**

Учебно-методическое пособие

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

Подписано в печать 25.07.18. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Снегурочка».

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 15,93. Уч.-изд. л. 13,79. Тираж 200 экз. Заказ 566.

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

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

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.

Репозиторий БГМУ