

**В.А. Липин, А.Б. Липин,
А.А. Слободов, Т.А. Суставова**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

В.А. Липин, А.Б. Липин,
А.А. Слободов, Т.А. Суставова

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2017

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5
Л 612

Липин В.А., Липин А.Б., Слободов А.А., Суставова Т.А. Химическая термодинамика: учебное пособие; ВШТЭ СПбГУПТД – СПб., 2017. – 77 с.
ISBN 978-5-91646-137-4

Учебное пособие содержит теоретические основы химической термодинамики (I и II начала термодинамики, термохимия), ее приложения к физико-химическим процессам (фазовые превращения, направление протекания реакций, равновесие), необходимый расчетный аппарат химической термодинамики (необходимый для решения задач из соответствующих разделов курса). Каждый раздел книги включает (последовательно) лаконичное изложение теоретического материала, необходимый расчетный аппарат термодинамики (для различных возможных условий термодинамического процесса), применение которого иллюстрируется в конце раздела расчетным примером.

В приложениях приведены значения важнейших фундаментальных физико-химических констант, единицы физических величин системы СИ, а также наиболее распространенные единицы других систем и внесистемные единицы.

Пособие предназначено студентам, изучающим химическую термодинамику в рамках учебных дисциплин "Физическая химия" и "Химия", а также ряда специальных дисциплин, использующих термодинамическую методологию, в соответствии с программами подготовки бакалавров, магистров, дипломированных специалистов различных химико-технологических и технических специальностей вузов РФ очной, вечерней и заочной форм обучения.

Рецензенты:

зав. кафедрой «Общая и неорганическая химия» СПбПУ Петра Великого, профессор, д-р хим. наук Соколов И.А.;

профессор кафедры промышленной теплоэнергетики ВШТЭ СПбГУПТД, д-р техн. наук Казаков В.Г.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-137-4

© Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2017

© Липин В.А., Липин А.Б.,
Слободов А.А., Суставова Т.А., 2017

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие рассчитано на подготовку бакалавров, магистров, специалистов химико-технологических и технических специальностей. Оно содержит теоретический материал по основам химической термодинамики (первое начало термодинамики, термохимия, второе начало термодинамики) и ее приложениям к физико-химическим процессам (фазовые превращения, направление протекания химических реакций, химическое равновесие). По каждому из разделов книга включает краткую теоретическую часть (основные понятия и законы), необходимый расчетный аппарат термодинамики (для различных возможных условий термодинамического процесса), применение которого иллюстрируется в конце раздела расчетным примером.

Необходимо отметить, что по роду своей дальнейшей профессиональной деятельности студентам придется иметь дело с оборудованием, приборами, справочными изданиями, измерениями и пр., градуировка и размерность которых нередко не соответствуют Международной системе единиц физических величин СИ, общепринятой в настоящее время в большинстве печатных изданий. Поэтому для привития комплексных навыков и умений производить расчеты в различных системах единиц в пособии сознательно принято отступление от системы СИ в формулировках целого ряда задач, так что студентам предоставляется возможность самостоятельного выбора системы единиц для их решения.

Кроме того, для целого ряда физико-химических констант широко используются численные значения, приведенные к другим системам. Например, понятие «моль» (как число частиц, равное числу Авогадро) дает возможность оценить массу этих частиц не в условных относительных атомных единицах массы (углеродных единицах), а в абсолютных (граммах). Или при расчете констант равновесия реакций с использованием паскалей в качестве единиц давления – также возникают определенные трудности (в силу стандартизации давления на 1 бар; ранее – на 1 атм). В этих и некоторых других случаях решение задач с использованием системы СИ оказывается достаточно громоздкой процедурой что не оправдано практическими соображениями.

В приложениях приведены современные значения

важнейших фундаментальных физико-химических констант, необходимые единицы физических величин системы СИ, а также единицы других систем и ряд внесистемных единиц. Это, с одной стороны, обеспечивает общие требования первоочередного использования системы СИ, а с другой – позволяет также применять достаточно распространенные в научной и технической литературе другие системы единиц и внесистемные единицы.

Так как данное пособие предназначено студентам как химико-технологических, так и нехимических специальностей, то при его подготовке использованы различные по своей направленности литературные источники [1-4]. Рекомендуемая учебная литература указана как по данному разделу дисциплины "физическая химия" [5-7], так и по курсу в целом [8-10], а также справочные издания [11-14], необходимые для решения большинства задач. Можно было бы рекомендовать для повседневного пользования и ряд других изданий [15-19 и др.], но они, к сожалению, являются библиографической редкостью.

Задачник составлен с учетом многолетнего преподавания одного из его авторов курса физической химии в Санкт-Петербургском государственном горном институте. В данном учебном пособии этот материал существенно переработан и расширен (главным образом, в теоретической части) с учетом программ и особенностей подготовки современного специалиста химика-технолога.

ГЛАВА 1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ТЕРМОХИМИЯ

1.1. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Теплоемкость

Термодинамика изучает объекты (*термодинамические системы*) и явления, сопровождаемые взаимными превращениями различных видов *энергии* системы, тепловыми эффектами (выделением или поглощением *теплоты* Q) и совершением *работы* W (той или иной природы).

Химическая термодинамика – термодинамика химических и физико-химических объектов и явлений, т.е. это раздел физической химии, который изучает энергетику химических и физико-химических процессов – взаимные превращения химической в другие виды энергии и сопутствующие им тепловые эффекты, и совершение работы. *Объекты изучения* химической термодинамики – физико-химические системы и явления: химические и фазовые превращения, процессы в растворах.

Если *состояние* термодинамической системы изменяется (т.е. изменяются какие-либо из её *параметров состояния* – *состав, температура* T , *давление* P , *объем* V и др.), то говорят, что в системе протекает *термодинамический процесс*.

В основе строгого количественного описания термодинамических процессов лежит *первое начало (первый закон) термодинамики*. Для *закрытых систем* (т.е. не обменивающихся с окружающей средой веществом при возможном обмене энергией) он может быть сформулирован следующим образом.

Теплота Q , *подведенная к закрытой системе, расходуется на повышение ее внутренней энергии* U *и совершение работы* W (в дифференциальной и интегральной формах соответственно):

$$\delta Q = dU + \delta W, Q = \Delta U + W. \quad (1.1)$$

Внутренняя энергия U является *функцией состояния*: ее изменение ΔU при переходе из *начального (исходного) состояния* (1) в *конечное состояние* (2) зависит только от соответствующих значений U_1 и U_2 в этих двух состояниях системы и не зависит от энергетических характеристик (*пути*) *перехода*: $\Delta U_{1 \rightarrow 2} \equiv \Delta U = U_2 -$

U_1 . Тогда dU является полным дифференциалом функции U .

Теплота Q и работа W – *функции процесса (перехода)*, их значения зависят не только от характеристик начального (1) и конечного (2) состояний системы, но и от пути перехода: $\Delta U_{1 \rightarrow 2} \neq U_2 - U_1$; поэтому δQ , δW не являются полными дифференциалами.

Фактически первый закон термодинамики – это закон сохранения (эквивалентности) энергии при её превращениях из одной формы в другую с учетом возможности выделения или поглощения теплоты и совершения работы.

Среди различных видов работы W выделяют *механическую работу* (расширения или сжатия) W_m :

$$\delta W_m = PdV, \quad W_m = \int_{V_1}^{V_2} PdV, \quad (1.2)$$

где P – давление, V – объем системы.

Вся остальная (немеханическая) часть работы (если она имеется), совершаемая системой, называется *полезной работой* W' :

$$\delta W' = \delta W - \delta W_m, \quad W' = W - W_m. \quad (1.3)$$

Тогда уравнения (1.1) первого начала термодинамики принимают вид:

$$\delta Q = dU + \delta W_m + \delta W', \quad Q = \Delta U + W_m + W' \quad (1.4)$$

При условии совершения только лишь механической работы (т.е. когда $W' = 0$) из (1.4), с учетом (1.2), тогда имеем:

$$\delta Q = dU + PdV, \quad Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (1.5)$$

Отметим, что значение интеграла $\int_{V_1}^{V_2} PdV$ в (1.5) (т.е. величина механической работы расширения-сжатия) определяется не только граничными значениями (P_1, V_1) и (P_2, V_2) , но также и видом функциональной зависимости $P = f(V)$ на интервале $[V_1, V_2]$, т.е. в общем случае зависит от пути перехода из состояния (1) в состояние (2) и является (как и теплота Q) не функцией состояния, а функцией процесса.

Рассмотрим далее частные случаи *изохорного* (при $V = \text{const}$) и *изобарного* (при $P = \text{const}$) термодинамических процессов. Тогда

при условии, что может совершаться только механическая работа (расширения-сжатия), в силу выполнения первого начала термодинамики в форме (1.5), имеем – соответственно для изохорного и изобарного процессов (в дифференциальной и интегральной формах):

$$\delta Q \equiv \delta Q_V = dU; \quad Q \equiv Q_V = \Delta U; \quad (1.6)$$

$$\delta Q \equiv \delta Q_P = dH; \quad Q \equiv Q_P = \Delta H; \quad (1.7)$$

где $H=U+PV$ – *энтальпия (теплосодержание)* термодинамической системы (вещества).

Важно, что указанные условия изохорности или изобарности протекания химических реакций (как и любых других процессов) обеспечивают, в соответствии с (1.6), (1.7), "превращение" теплоты Q из функции процесса в функцию состояния – внутреннюю энергию U (изохорный процесс) или энтальпию H (изобарный процесс). При этом и работа W становится тогда, в силу взаимосвязи (1.1), также функцией состояния.

Взаимозависимость между количеством поглощенной (выделенной) веществом теплоты и соответствующим изменением его температуры устанавливается введением понятия *теплоемкости* – в общем случае C , *изохорной* C_V , *изобарной* C_P , которые с учетом результатов (1.6), (1.7) могут быть соответственно преобразованы:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \equiv \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \equiv \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.8)$$

Отметим, что теплоемкость – величина, определяемая при заданной температуре, является, в условиях изохорного или изобарного процесса, во-первых, функцией состояния и, во-вторых, функцией только температуры (при неизменном составе).

Термодинамический процесс называется *обратимым*, если при переходе системы из одного состояния в другое и обратно по одному и тому же пути в результате не происходит каких-либо макроскопических изменений в окружающей среде.

Квазистатическими (равновесными) называются процессы, протекающие под действием бесконечно малой разности

обобщенных сил.

Практическая реализация квазистатического процесса – идеализированное бесконечно медленное изменение состояния, когда система в ходе всего процесса находится в состоянии равновесия.

Необходимым и достаточным условием обратимости процесса является его равновесность (квазистатичность). Работа обратимого процесса максимальна (относительно любого необратимого с фиксированными начальным и конечным состояниями).

При наличии *уравнения состояния* термодинамической системы, устанавливающего взаимосвязь параметров состояния системы между собой, приведенные выше общие термодинамических соотношения позволяют получить конкретные соотношения и выражения для термодинамических характеристик различных равновесных процессов (изменение внутренней энергии, теплоту, работу, теплоемкость и др.).

1.2. Термодинамика идеальных газов

Идеальным называется газ, подчиняющийся следующему уравнению состояния (*уравнению Менделеева-Клапейрона*):

$$PV = nRT, \quad (1.9)$$

где P , V , T – соответственно давление, объем и температура идеального газа, n – число молей газа, R – универсальная газовая постоянная.

Использование уравнения состояния (1.9) в сочетании с термодинамическими соотношениями (1.1) – (1.8) позволяет получить все основные характеристики различных равновесных физических процессов, осуществляемых над идеальным газом (рассмотрены ниже).

Полезная работа идеальным газом не совершается, только работа расширения (сжатия). Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры.

В таблице 1 представлены термодинамические характеристики для различных видов термодинамических процессов, происходящих с идеальным газом (в расчете на 1 моль) – *изохорного, изобарного, изотермического, адиабатического*.

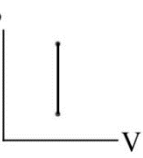
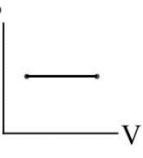
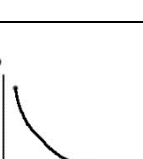
Здесь C_V , C_P – соответственно изохорная и изобарная молярные теплоемкости; $\gamma = C_P/C_V$ – показатель адиабаты, определяемый, в соответствии с классической теорией теплоемкости идеальных газов, соотношением:

$$\gamma = (i + 2) / i, \quad (1.10)$$

где i – число степеней свободы молекулы. Тогда $\gamma = 5/3 \approx 1,67$ для одноатомных газов; $\gamma = 7/5 = 1,4$ – для двухатомных; $\gamma = 8/6 \approx 1,33$ – для многоатомных.

Таблица 1

Характеристики различных процессов идеального газа (на 1 моль)

№	Вид обратимого процесса	Уравнение процесса	График процесса $P = f(V)$	ΔU	Q	W_m
1	Изохорное нагревание (охлаждение)	$V = \text{const}$		$C_V(T_2 - T_1)$	$C_V(T_2 - T_1)$	0
2	Изобарное расширение (сжатие)	$P = \text{const}$		$C_V(T_2 - T_1)$	$C_P(T_2 - T_1)$	$P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$
3	Изотермическое расширение (сжатие)	$T = \text{const}$		0	$RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$
4	Адиабатическое расширение (сжатие)	$Q = 0$ $PV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$		$C_V(T_2 - T_1) = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$	0	$-C_V(T_2 - T_1) = -\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$

1.3. Термодинамические процессы в неидеальных газах и конденсированных фазах

а) Процесс изохорного и изобарного нагревания (охлаждения) вещества

Изохорный (при $V = \text{const}$) и изобарный (при $P = \text{const}$) нагрев вещества в интервале температур от T_1 до T_2 описываются с помощью температурных зависимостей молярных (или удельных) соответственно изохорной $C_V = f(T)$ и изобарной $C_P = f(T)$ теплоемкостей.

Обычно используются трех-четырёх параметрические уравнения вида:

$$C(T) = a + bT + cT^{-2} + c'T^2. \quad (1.11)$$

Нередко это уравнение используется с одним из коэффициентов – c (чаще для неорганических веществ) либо c' (для органических веществ)*.

Коэффициенты a , b , c , c' – берутся из таблиц справочных термодинамических данных.

Интегрируя (1.11) на основе (1.8), имеем:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \quad (1.12)$$

При этом в силу (1.6), (1.7) для случаев изохорного и изобарного процессов имеем соответственно: $C = C_V$, $Q = Q_V$ и $C = C_P$, $Q = Q_P$.

Средняя на интервале температур $[T_1, T_2]$ молярная теплоемкость $\bar{C}_{T_1-T_2}$ вещества – например, изобарная $\bar{C}_{P, T_1-T_2}$ – определяется через молярный тепловой эффект следующим образом:

$$\Delta H_{T_1-T_2} = \bar{C}_{P, T_1-T_2} (T_2 - T_1) \sim \bar{C}_{P, T_1-T_2} = \frac{\Delta H_{T_1-T_2}}{T_2 - T_1}. \quad (1.13)$$

Для случая стандартных состояний, давления ($P = 1$ бар или 1 атм) и начальной температуры ($T_1 = 298.15$ К) соответствующие значения $\bar{C}_{P, 298-T}^\circ$ (для "круглых" значений $T = 500, 600$ К и т.п.)

* Далее, ввиду ограниченности объема настоящей работы, при необходимости использования температурных зависимостей теплоемкости вида (1.11) подразумевается форма лишь с одним из коэффициентов (слагаемых) c и c' (чаще это c).

также приводятся в справочной литературе.

б) Изменение агрегатного состояния веществ

Термодинамические характеристики агрегатных превращений веществ определяются из условия равновесности протекания процесса превращения, т.е. в условиях постоянства значений параметров состояния – состава, температуры, давления.

Расчет термодинамических характеристик агрегатных превращений веществ описывается следующими соотношениями (в расчете на 1 моль вещества):

$$Q_{\text{тр}} = \Delta_{\text{тр}}H, \quad W_{\text{тр}} = P(V_2 - V_1), \quad \Delta U = Q - W_{\text{тр}}. \quad (1.14)$$

В частности, работа $W_{\text{тр}}$, совершаемая в процессах *плавления*, *испарения* и *сублимации* (*возгонки*), определяется как (соответственно):

$$W_{\text{пл.}} = P(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}), \quad W_{\text{исп.}} = P(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}), \quad W_{\text{субл.}} = P(V_{\text{г}} - V_{\text{тв}}).$$

в) Химические реакции

Любая реакция сопровождается, как правило, выделением или поглощением теплоты (т.е. изменением энтальпии). Эта теплота называется *тепловым эффектом* (*теплотой*, *изменением энтальпии*) *реакции*.

Тепловые эффекты (как и многие другие термодинамические характеристики) относят к строго стехиометрическим количествам участников химических реакций – величина теплового эффекта реакции соответствует количествам каждого из веществ, участвующих в реакции, равным (в молях) соответствующим стехиометрическим коэффициентам уравнения данной реакции. При этом коэффициенты уравнения нормируются обычно в расчете на 1 моль какого-либо одного, "главного" из участников реакции.

Запись уравнения химической реакции с указанием ее теплового эффекта (или какой-либо другой термодинамической функции) называется соответствующим *термохимическим уравнением*.

При определении теплового эффекта предполагается, что процесс протекает равновесно и является либо изобарно-

изотермическим, либо изохорно-изотермическим (т.е. принимается, что исходная температура равна конечной и либо давление, либо объем постоянно).

Тем самым условия изохорности или изобарности протекания процесса превращают, как и выше, его тепловой эффект Q в функцию состояния, для которой становятся тогда справедливыми нижеследующие законы Гесса и Кирхгофа (а также ряд следствий из них), часто используемые для определения тепловых эффектов (помимо, разумеется, непосредственного экспериментального их изучения)

Закон Гесса:

Тепловой эффект химической реакции определяется только исходным и конечным состояниями веществ и не зависит от промежуточных стадий.

Закон Гесса позволяет, не прибегая к прямому эксперименту, вычислять тепловые эффекты $\Delta H(\Delta U)$ тех реакций, для которых имеется какая-либо "цепочка" вспомогательных последовательных реакций (*промежуточных стадий*, реализующих в итоге исходную основную реакцию) с соответствующими термохимическими данными по $\Delta H_i(\Delta U_i)^*$:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots \quad (1.15)$$

Обобщая этот результат, можно утверждать, что с термохимическими уравнениями (т.е. с обеими его составляющими – собственно химической реакцией и ее тепловым эффектом) можно обращаться точно также, как с алгебраическими, – складывать, вычитать, умножать на числовые коэффициенты и т.п. В результате всегда получаем корректное термохимическое уравнение – "суммарную" химическую реакцию с правильно определенным соответствующим "суммарным" тепловым эффектом.

Наиболее употребительны нижепредставленные два подхода к расчету тепловых эффектов, основанные на законе Гесса, – по так называемым теплоте образования и теплоте сгорания веществ.

* Поскольку многие общие термодинамические результаты для изобарного и изохорного (а иногда еще и других) случаев аналогичны по форме между собой, то здесь и часто далее в подобных ситуациях приводятся, в силу ограниченности объема настоящей работы, результаты лишь для одного из этих случаев (чаще – для изобарного).

1.4. Расчеты тепловых эффектов химических реакций

(1) Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартной теплоте образования веществ

Теплотой образования вещества (в расчете на 1 моль или на 1 кг) называется тепловой эффект реакции его получения из соответствующих простых веществ, взятых в наиболее устойчивом при данных условиях состоянии.

Стандартной называется *теплота образования вещества* при стандартных условиях ($T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ бар}$ (или 1 атм)), обозначаемая как $\Delta_f H_{298}^\circ$.

Тогда, в соответствии с законом Гесса, тепловой эффект химической реакции равен разности суммарных энтальпий образования конечных и исходных веществ реакции:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{кон}} \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_j \Delta_f H_{298,j}^\circ, \quad (1.16)$$

где ν_i, ν_j – числа молей (стехиометрические коэффициенты) соответственно продуктов и исходных веществ, определяемые стехиометрическим уравнением реакции.

Стандартные энтальпии образования веществ $\Delta_f H_{298}^\circ$ приводятся в справочниках физико-химических величин.

(2) Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартной теплоте сгорания веществ

Теплотой сгорания вещества (в расчете на 1 моль или на 1 кг) называется тепловой эффект реакции его взаимодействия с кислородом с образованием наиболее устойчивых при данных условиях продуктов сгорания.

Стандартной называется *теплота сгорания вещества* при стандартных условиях ($T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ бар}$ (или 1 атм)), обозначаемая как $\Delta_c H_{298}^\circ$.

Тогда, в соответствии с законом Гесса, тепловой эффект

химической реакции равен разности суммарных энтальпий сгорания исходных и конечных веществ реакции:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{исх}} \nu_i \Delta_c H_{298,i}^\circ - \sum_{\text{кон}} \nu_j \Delta_c H_{298,j}^\circ, \quad (1.17)$$

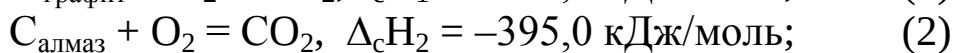
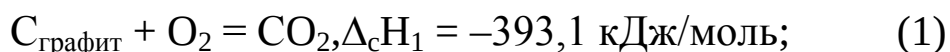
где ν_i, ν_j – числа молей (стехиометрические коэффициенты) соответственно продуктов и исходных веществ, определяемые стехиометрическим уравнением реакции.

Стандартные энтальпии сгорания веществ $\Delta_c H_{298}^\circ$ также приводятся в справочниках физико-химических величин.

Пример. Определить теплоту $\Delta_{\text{tr}} H$ полиморфного превращения графита в алмаз, используя теплоту сгорания этих структурных модификаций углерода.

Решение:

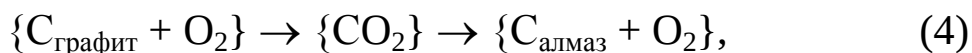
По справочным данным находим сначала стандартную теплоту сгорания графита $\Delta_c H_1$ и алмаза* $\Delta_c H_2$:



Вычитая далее уравнение (2) из уравнения (1), получаем искомый результат:

$$\text{C}_{\text{графит}} = \text{C}_{\text{алмаз}}, \quad \Delta_{\text{tr}} H = \Delta_c H_1 - \Delta_c H_2 = 1,9 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Смысл этой формальной операции вычитания в том, что перевод графита в алмаз осуществляется через промежуточную стадию образования углекислого газа:



причем первый переход описывается реакцией (1), а второй – реакцией (2), но протекающей не в прямом, а в обратном направлении (чем и обусловлено применение операции вычитания реакции (2) из реакции (1)).

* Отметим, что теплота сгорания графита (но не алмаза!) есть не что иное, как теплота образования углекислого газа.

(3) Зависимость теплового эффекта от температуры

Влияние температуры на тепловой эффект реакции описывается *законом Кирхгофа* (являющимся по сути прямым следствием определений (1.8) теплоемкости вещества):

Производная от теплового эффекта реакции по температуре равна разности суммарных теплоемкостей конечных и исходных веществ (соответственно для изобарного и изохорного протекания реакции; смысл обозначений прежний):

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = \sum_{\text{кон}} \nu_i C_{p,i} - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_{p,j}; \quad (1.18)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V = \sum_{\text{кон}} \nu_i C_{V,i} - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_{V,j}. \quad 1.19)$$

(4) Механическая работа при протекании химической реакции

В силу определения (1.2) механической работы следует, что при любом *изохорном* процессе работа расширения-сжатия $W_m = 0$.

Для *изобарного* протекания процесса, в силу того же определения (1.2), очевидно, имеем $W_m = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1)$, которое для условий изобарно-изотермического протекания химической реакции с участием только идеальных газов (т.е. подчиняющихся уравнению (1.9) Менделеева-Клапейрона) преобразуется следующим образом:

$$W_m = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = \Delta n RT, \quad (1.20)$$

где $\Delta n \equiv n_2 - n_1$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Это же уравнение (1.20) остается практически справедливым и для более общего случая, когда помимо газообразных, в реакции участвуют и конденсированные (твердые и жидкие) вещества – в силу несоизмеримо меньшего мольного (удельного) объема конденсированных фаз по сравнению с газообразными (в обычных условиях): $V_{\text{тв}}, V_{\text{ж}} \ll V_{\text{г}}$.

(5) Последовательность вычисления теплового эффекта реакции

при заданной температуре

1. Составляется уравнение рассматриваемой реакции:



Далее определяются агрегатные состояния каждого из веществ, участвующих в реакции, а для твердых веществ – их кристаллические модификации, соответствующие заданной температуре T ;

2. Для каждого из веществ (1.21) выписываются из справочной литературы следующие их термодинамические характеристики:

- стандартная теплота (энтальпия) образования $\Delta_f H_{298}^\circ$;
- температурная зависимость теплоемкостей веществ, участвующих в реакции (коэффициенты a, b, c, c'): $C_p(T) = a + bT + cT^2 + c' T^2$;

Отметим, что вместо температурных зависимостей возможно также использование средних на интервале $[298, T]$ теплоемкостей $\bar{C}_{p,298-T}^\circ$ (введены выше – (1.13)).

В случае отсутствия данных по теплоемкости целесообразно использование приближенных методов оценки. Так, для простых твердых веществ можно воспользоваться *правилом Дюлонга и Пти*, согласно которому при условиях, близких к стандартным, молярные (атомные) теплоемкости простых веществ постоянны и равны: $C_V = 3R \approx 25$ Дж/(моль·К), $C_p \approx 26.5$ Дж/(моль·К).

Для сложных твердых веществ нередко применимо приближенное *правило аддитивности Неймана-Коппа*: молярная теплоемкость сложного твердого вещества складывается из атомных теплоемкостей входящих в него элементов.

3. Осуществляются расчеты:

а) По закону Гесса выполняется расчет теплового эффекта реакции (1.21) $aA + bB = cC + dD$ при стандартной температуре 298.15 К:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{кон}} \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_j \Delta_f H_{298,j}^\circ = c \Delta_f H^0(\text{C}) + \\ + d \Delta_f H^0(\text{D}) - a \Delta_f H^0(\text{A}) - b \Delta_f H^0(\text{B}) \quad (1.22)$$

б) Рассчитывается температурная зависимость изменения теплоемкости $\Delta C_p = \Delta C_p(T)$ для рассматриваемой реакции (1.21):

$$\Delta C_p = \sum_{\text{кон}} \nu_i C_{p,i} - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_{p,j} = \\ = c C_p(\text{C}) + d C_p(\text{D}) - a C_p(\text{A}) - b C_p(\text{B}) = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

Удобно при этом Δa , Δb , Δc вычислять независимо:

$$\Delta a = \sum_{\text{кон}} \nu_i a_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j a_j; \Delta b = \sum_{\text{кон}} \nu_i b_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j b_j; \\ \Delta c = \sum_{\text{кон}} \nu_i c_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j c_j.$$

4. Интегрированием уравнения Кирхгофа (1.18) вычисляется тепловой эффект реакции при заданной температуре T :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p = \sum_{\text{кон}} \nu_i C_{p,i} - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_{p,j} \Rightarrow \int_{298}^T d\Delta_r H = \Delta_r H_T^\circ - \Delta_r H_{298}^\circ.$$

Откуда имеем:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2) dT = \\ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \Delta c \frac{T^3 - 298^3}{3}. \quad (1.23)$$

Если для каждого из участников реакции известны средние на исследуемом температурном интервале $[298, T]$ теплоемкости $\bar{C}_{p,298-T}^\circ$, то расчет (1.23) высокотемпературного теплового эффекта $\Delta_r H_T^\circ$ очевидным образом упрощается:

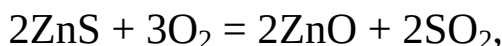
$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \bar{\Delta C}_{p,298-T}^\circ (T - 298), \quad (1.24)$$

где изменение средней теплоемкости в ходе реакции $\bar{\Delta C}_{p,298-T}^\circ$

определяется стехиометрией исследуемой реакции (1.21) и рассчитывается в соответствии с (1.18).

1.5. Применение расчетно-теоретического аппарата

Рассчитать, сколько теплоты выделится при обжиге 100 кг ZnS по реакции



если температура равна 1000 К и процесс протекает при постоянном давлении.

Вещества	ZnS	ZnO	O ₂	SO ₂
ΔH_{298}° , кДж/моль	-201,0	-349,0	0	-296,9
C_p , Дж/(моль·К)	50,88+5,1 $\cdot 10^{-3}T$	48,99+5,10·1 $0^{-3}T$	31,46+3,39·1 $0^{-3}T$	42,55+12,55· $10^{-3}T$

Решение

По закону Гесса тепловой эффект реакции при стандартной температуре

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum_{\text{кон}} \nu_i \Delta_f H_{298,i}^{\circ} - \sum_{\text{исх}} \nu_j \Delta_f H_{298,j}^{\circ} = 2\Delta H_{\text{ZnO}} + 2\Delta H_{\text{SO}_2} - 2\Delta H_{\text{ZnS}} = 2(-349,0) + 2(-296,9) - 2(-201,0) = -889,8 \text{ кДж}.$$

Изменение теплоемкости

$$\Delta C_p = \sum_{\text{кон}} \nu_i C_p - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_p = 2C_p(\text{ZnO}) + 2C_p(\text{SO}_2) - 2C_p(\text{ZnS}) - 3C_p(\text{O}_2) = \Delta a + \Delta b \cdot T, \text{ Дж/К},$$

$$\text{где } \Delta a = 2 \cdot 48,99 + 2 \cdot 42,55 - 2 \cdot 50,88 - 3 \cdot 31,46 = -13,06,$$

$$\Delta b = (2 \cdot 5,10 + 2 \cdot 12,55 - 2 \cdot 5,19 - 3 \cdot 3,39) \cdot 10^{-3} = 14,75 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Тогда } \Delta C_p = -13,06 + 14,75 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/К)}.$$

По закону Кирхгофа $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$.

Откуда в расчете на 2 моля ZnS имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -889,8 + \int_{298}^{1000} (-13,06 \cdot 10^{-3} + 14,75 \cdot 10^{-3} T) \cdot dT \cdot 10^{-3} = \\ &= -889,8 - 13,06 \cdot 10^{-3} \cdot 702 + 14,75/2 \cdot 10^{-6} \cdot (1000^2 - 298^2) = -892,25 \text{ кДж} . \end{aligned}$$

И тогда количество теплоты, выделяющейся при обжиге в изобарных условиях 100 кг ZnS, составит:

$$\Delta H = -892,25 \cdot \frac{100 \cdot 10^3}{2 \cdot 97,4} = -458,0 \cdot 10^3 \text{ кДж} ,$$

где дробь в последнем выражении означает, во сколько раз 100 кг больше, чем 2 моля ZnS.

ГЛАВА 2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Круговые (циклические) процессы. Цикл Карно

Важнейшее теоретическое и практическое значение среди способов осуществления работы за счет подводимой теплоты имеют *круговые (циклические) процессы*, в которых система (*рабочее тело*) в результате совершения нескольких различных термодинамических процессов возвращается в исходное состояние. Последовательно повторяющиеся круговые процессы образуют *циклические процессы*.

Основная цель круговых (циклических) термодинамических процессов – совершение системой работы за счет поглощенной ею теплоты (*прямой цикл*) или наоборот - получение теплоты за счет совершенной системой работы (*обратный цикл*).

Простейшим и одновременно универсальным среди круговых процессов является так называемый *цикл Карно*, состоящий из четырех последовательных *обратимых* процессов – изотермического расширения (при некоторой температуре T_1), адиабатического расширения (с понижением температуры до T_2), изотермического сжатия (при температуре T_2), адиабатического сжатия (с возвратом к температуре T_1).

Совершение этих равновесных термодинамических процессов в указанной последовательности определяет *прямой цикл Карно* (тепловая машина), в обратной последовательности – *обратный цикл Карно* (холодильная машина).

В случае если рабочим телом цикла Карно является идеальный газ, то, применяя приведенные выше (табл. 1, гл. 1) расчетные соотношения для изотермического и адиабатического процессов, нетрудно получить выражение для совершаемой системой (в результате осуществления цикла Карно) работы W :

$$W = Q_1 - Q_2 , \quad (2.1)$$

где Q_1 – теплота изотермического расширения: количество теплоты, поглощенной системой (в процессе расширения) из внешней среды (*нагревателя*) с постоянной температурой T_1 ;

Q_2 - теплота изотермического сжатия: количество теплоты, отданной системой (в процессе сжатия) во внешнюю среду

(холодильник) с постоянной температурой T_2 .

И далее, для величины $\eta \equiv \frac{W}{Q_1}$, показывающей, какая часть поглощенной за цикл теплоты превращается в работу, и называемой *коэффициентом полезного действия (КПД) цикла*, справедлив результат:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.2)$$

Если процессы, реализующие цикл Карно, неравновесны, то его КПД ниже значения, определяемого, в соответствии с (2.2), температурами T_1 и T_2 .

Можно показать, что любой термодинамический цикл можно заменить (описать) циклами Карно и что КПД любого цикла не превосходит КПД соответствующего *идеального цикла Карно*, определяемого, в соответствии с (2.2), температурами T_1 нагревателя и T_2 холодильника.

Кроме того, справедливо утверждение (*теорема Карно-Клаузиуса*) о том, что КПД цикла Карно с любым рабочим телом (а не только с идеальным газом) определяется исключительно температурами T_1 нагревателя и T_2 холодильника. Этот результат позволяет ввести понятие *термодинамической температуры*, опираясь на зависимость (2.2) КПД цикла исключительно от теплот Q_1 и Q_2 (без привлечения T_1 и T_2).

Результаты, полученные для цикла Карно, также позволяют обоснованно ввести ключевое понятие энтропии и построить критерии самопроизвольного протекания процессов (описаны далее).

2.2.Энтропия. Второе начало термодинамики

Направление протекания самопроизвольных процессов

Существует функция S состояния системы, называемая

энтропией и определяемая следующим соотношением – неравенством Клаузиуса, называемым также вторым началом (законом) термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.3)$$

Причем равенство в (2.3) имеет место для обратимых процессов, строгое неравенство – для необратимых.

С учетом уравнения (1.5), выражающего первое начало термодинамики, соотношение (2.3) преобразуется к виду:

$$TdS \geq dU + PdV , \quad (2.4)$$

представляющему собой совместное выражение I-го и II-го начал термодинамики. При этом (2.4), как (2.3), трансформируется в равенство для обратимых процессов и в строгое неравенство – для необратимых.

В условиях равенства соотношение (2.2), представленное в форме (получаемой заменой, на основе (1.8), $dU = C_v dT$ и последующим делением (2.4) на T):

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV , \quad (2.5)$$

определяет уравнение, интегрированием которого можно осуществить расчет изменения энтропии ΔS при произвольном изменении параметров состояния (P , T , V), рассматривая для этого те или иные *обратимые* термодинамические процессы.

Определение направления протекания самопроизвольных процессов

Энтропия возрастает при протекании самопроизвольных процессов в изолированных (не обменивающихся с окружающей средой ни веществом, ни энергией) системах:

$$dS \geq 0 , \Delta S \geq 0 \quad \text{при } U, V = \text{const.} \quad (2.6)$$

При этом, как и выше, равенства в (2.6) верны для обратимых процессов, строгие неравенства – для необратимых.

Из (2.6) следует, что в состоянии термодинамического равновесия энтропия системы принимает максимальное значение, и тогда:

$$dS_{U,V} = 0, \quad d^2S < 0. \quad (2.7)$$

Конечное изменение энтропии определяется из дифференциального соотношения (2.3) в виде равенства, интегрируя которое имеем:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_I^II \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

Практически наиболее важными являются случаи изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов в закрытых системах. Тогда условиями их самопроизвольного протекания соответственно будут:

$$dG \leq 0, \quad \Delta G \leq 0 \quad \text{при } P, T = \text{const}; \quad (2.8)$$

$$dA \leq 0, \quad \Delta A \leq 0 \quad \text{при } V, T = \text{const}. \quad (2.9)$$

Здесь, как и в (2.6), нестрогие неравенства принимают вид строгих неравенств для необратимых процессов и строгих равенств – для обратимых.

В состоянии термодинамического равновесия энергия Гиббса G (при $P, T = \text{const}$) и энергия Гельмгольца A (при $V, T = \text{const}$) системы принимают минимальное значение и, аналогично (2.7) для энтропии, тогда имеем соответственно:

$$dG_{P,T} = 0, \quad d^2G > 0; \quad (2.10)$$

$$dA_{V,T} = 0, \quad d^2A > 0. \quad (2.11)$$

Расчет ΔS для процессов с идеальными газами

При произвольном переходе 1 моля идеального газа из состояния (P_1, T_1, V_1) в состояние (P_2, T_2, V_2) соответствующее изменение ΔS молярной энтропии может быть рассчитано на основе интегрирования уравнения (2.5) с привлечением уравнения

состояния идеального газа ($PV = RT$):

$$\begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} = \\ &= C_V \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где, как и ранее, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

Общий результат (2.12) позволяет, как нетрудно видеть, получить выражения для расчета изменения ΔS молярной энтропии в более частных случаях термодинамических процессов с идеальными газами (изменения состояния) – изохорного, изобарного, изотермического.

2.3. Расчет ΔS для реальных систем и процессов

1. Изобарное нагревание (охлаждение) вещества

Если задана температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости вещества, например, вида $C_P(T) = a + bT + cT^2$, то изменение ΔS его энтропии в результате изобарного изменения его температуры T от значения T_1 до значения T_2 может быть рассчитано (интегрированием соответствующего уравнения (1.8)) следующим образом:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_2^2} \right). \quad (2.13)$$

С использованием средних теплоемкостей $\bar{C}_{P,T_1-T_2}$ (1.13) выражение (2.13) может быть представлено (приближенно) в более простой форме:

$$\Delta S \approx \bar{C}_{P,T_1-T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.14)$$

2. Фазовые превращения

Фазовые превращения веществ рассматриваются как *обратимые* процессы, происходящие при постоянных температуре T_{tr} и давлении ($T, P = \text{const}$). Тогда молярные *теплота* $\Delta_{tr}H$ и *энтропия* $\Delta_{tr}S$ *фазового превращения* связаны следующим равенством:

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}}. \quad (2.15)$$

Температуры, а также молярные (удельные) энтальпии и энтропии фазовых (полиморфных и агрегатных) превращений (при стандартном давлении) приводятся в справочной физико-химической литературе.

3. Химические реакции

При протекании любой химической реакции соответствующее изменение энтропии в стандартном состоянии (298,15 К, 1 бар) $\Delta_r S_{298}^\circ$ (*стандартная энтропия реакции*) определяется аналогично другим термодинамическим функциям (глава 1), через *абсолютные энтропии* исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum_{\text{кон}} \nu_i S_{298,i}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_j S_{298,j}^\circ. \quad (2.16)$$

Изменение энтропии реакции $\Delta_r S_T^\circ$ при различных температурах T рассчитывается на основе стандартного значения $\Delta_r S_{298}^\circ$ и температурной зависимости изменения теплоемкости $\Delta C_p(T)$ реакции:

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{реакции}}} \Delta C_p \frac{dT}{T}. \quad (2.17)$$

Определения, взаимосвязь и изменения (в ходе протекания реакции) основных термодинамических функций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Соотношения и изменения основных термодинамических функций

Функция	Общие соотношения	Расчет изменения термодинамических функций	Изменение функции	
			в самопроизвольных процессах	при равновесии
Внутренняя энергия, U	$dU \leq TdS - PdV$	$\Delta U = Q - W$	При $dS = 0$ и $dV = 0$ $\Delta U < 0$	При $dS = 0$ и $dV = 0$ $\Delta U = 0$
Энтальпия, H	$H = U + PV$ $dH \leq TdS + VdP$	$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ $\Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_1$	При $dS = 0$ и $dP = 0$ $\Delta H < 0$	При $dS = 0$ и $dP = 0$ $\Delta H = 0$
Энтропия, S	$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$	$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{обр}}{T}$	При $dU = 0$ и $dV = 0$ $\Delta S > 0$	$dU = 0$ и $dV = 0$ $\Delta S = 0$
Энергия Гельмгольца, A	$A = U - TS$ $dA \leq -SdT - PdV$	$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$	При $dV = 0$ и $dT = 0$ $\Delta A < 0$	$dV = 0$ и $dT = 0$ $\Delta A = 0$
Энергия Гиббса, G	$G = U + PV - TS$ $G = H - TS$ $dG \leq VdP - SdT$	$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (при $T = \text{const}$)	При $dP = 0$ и $dT = 0$ $\Delta G < 0$	$dP = 0$ и $dT = 0$ $\Delta G = 0$

Вычисление энергии Гиббса в системах переменного состава

При исследовании *открытых* термодинамических систем термодинамические функции определяются не только своими характеристическими переменными, но также и составом. В частности, для энергии Гиббса G системы имеем:

$$G = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k), \quad (2.18)$$

где k – число компонентов системы;

n_i – число молей i -го компонента системы ($i = 1, 2, \dots, k$).

Дифференцируя (2.18), получаем:

.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} dT + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, \{n_i\}_{i \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, \{n_i\}_{i \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P, T, \{n_i\}_{i \neq k}} dn_k \quad (2.19)$$

Использование, далее, уравнений первого и второго начал термодинамики в формуле (2.19), трансформирует энергию Гиббса (на основе обобщения соотношения (2.4) в форме равенства) к общему соотношению – одному из *фундаментальных уравнений Гиббса*:

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.20)$$

Результат (2.20) позволяет для каждой из частных производных предыдущего уравнения (2.19) выявить ее четкий физико-химический смысл:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} = -S; \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, \{n_j\}_{j \neq i}} \equiv \mu_i, \quad (2.21)$$

где μ_i – *химический потенциал* i -го компонента системы.

В частности, для изобарно-изотермических условий ($P, T = \text{const}$) имеем:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (2.22)$$

Подобным образом могут быть получены результаты, аналогичные (2.18)-(2.22) (в том числе и соответствующие фундаментальные уравнения Гиббса типа (2.20), и дифференциальные соотношения типа (2.21)) для других, помимо энергии Гиббса G , *характеристических термодинамических функций* – внутренней энергии U , энтальпии H , энергии Гельмгольца A .

Опираясь на полученные общие соотношения, несложно

получить теперь и условия равновесия для химически реагирующих систем. Так, если изменения в составе закрытой системы определяются протеканием в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) реакции общего вида:

$$\sum_{\text{исх}} \nu_j A_j = \sum_{\text{кон}} \nu_i A_i, \quad (2.23)$$

то результат (2.22) в сочетании с общими условиями равновесия (2.10) $dG = 0$ приводит к общему условию равновесия при протекании химической реакции:

$$\sum_{\text{исх}} \nu_j \mu_j = \sum_{\text{кон}} \nu_i \mu_i, \quad \sim \Delta_r G = 0 \quad (2.24)$$

– равенству суммарных химических потенциалов реагентов и продуктов реакции, что эквивалентно равенству нулю энергии Гиббса реакции.

2.4. Вычисление химических потенциалов

Химические потенциалы индивидуального газа и компонентов смеси идеальных и неидеальных газов

Химический потенциал $\mu_i^{(id)}$ идеального газа (индивидуального или компонента газовой смеси) подчиняется уравнению:

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_0},$$

где P_i – давление i -го компонента смеси идеальных газов;

P_0 – некоторое (вообще говоря – любое) принятое фиксированное значение давления, называемое *стандартным давлением*;

μ_i° – *стандартный химический потенциал* i -го компонента смеси идеальных газов, соответствующий принятому стандартному давлению, т.е. $\mu_i = \mu_i^\circ$ при $P_i = P_0$.

Часто вместо вышеприведенного выражения для расчета химического потенциала идеального (а также, как следует из дальнейшего, и реального) газа используется его усеченная, "упрощенная" форма:

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^\circ + RT \ln P_i, \quad (2.25)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал, соответствующий стандартному давлению;

$P_0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ (прежний стандарт: $P_0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$);

P_i – давление i -го компонента смеси идеальных газов, выраженное (в соответствии с приведенным выбором стандартных P_0 и μ_i°) в барах или в атмосферах.

Отметим, что расчет химического потенциала идеального газа по уравнению вида (2.25) основан на фактической нормировке давления P_i величиной P_0 , и тогда P_i в (2.25) является фактически "безразмерным давлением", выраженным в "относительных единицах" (целиком зависящих от выбора P_0). Заданные выше стандартизация и нормировка давления однозначно определяют в (2.25) и стандартизацию химического потенциала: $\mu_i = \mu_i^\circ$ при $P_i = 1$

(бар или атм).

Для смеси *неидеальных (реальных) газов* уравнение (2.25) не выполняется, и тогда давление P_i заменяется формальной величиной f_i – *фугитивностью (летучестью)* i -го компонента смеси так, что полученное уравнение (*уравнение Льюиса*):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (2.26)$$

является *тождественным* равенством, т.е. задает определение фугитивности f_i газа.

Для учета степени неидеальности, определяемой отличием фугитивности f_i от давления P_i , вводится соответствующий "поправочный множитель" γ_i :

$$f_i = P_i \gamma_i, \quad (2.27)$$

называемый *коэффициентом фугитивности (летучести)* i -го компонента газовой смеси. И тогда выражение (2.26) может быть представлено в форме:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i \equiv \mu_i^{(id)} + \mu_i^{(ex)}, \quad (2.28)$$

представляющей, в частности, химический потенциал любого компонента смеси неидеальных газов как аддитивную функцию, включающую "идеальную составляющую" (2.25) $\mu_i^{(id)} \equiv \mu_i^0 + RT \ln P_i$ и неидеальную (избыточную) $\mu_i^{(ex)}$, определяемую коэффициентом фугитивности γ_i :

$$\mu_i^{(ex)} = RT \ln \gamma_i. \quad (2.29)$$

Химический потенциал компонентов идеальных и неидеальных конденсированных растворов

Во многом подобно газообразным смесям (растворам) определяется и рассчитывается химический потенциал компонентов конденсированных (жидких и твердых) растворов – идеальных и неидеальных.

Химический потенциал $\mu_i^{(id)}$ *идеального раствора* подчиняется

уравнению:

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (2.30)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента идеального раствора;

μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го компонента идеального раствора, соответствующий принятому стандартному состоянию – индивидуальному (чистому) веществу.

Отметим, что помимо чистого вещества и мольных долей, нередко используются и другие стандартные состояния и шкалы концентраций соответственно (некоторые из них рассмотрены ниже).

Для неидеальных (реальных) растворов уравнение (2.30) не выполняется, и тогда концентрация x_i заменяется формальной величиной a_i – активностью i -го компонента раствора так, что полученное уравнение (также называемое уравнением Льюиса):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.31)$$

является тождественным равенством, т.е. определением активности a_i .

Для учета степени неидеальности раствора, определяемой отличием активности a_i от концентрации x_i , вводится соответствующий поправочный множитель γ_i

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (2.32)$$

называемый коэффициентом активности i -го компонента раствора. И тогда выражение (2.31) может быть представлено в форме:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \equiv \mu_i^{(id)} + \mu_i^{(ex)}, \quad (2.33)$$

представляющей, как и выше для смеси газов, химический потенциал любого компонента неидеального конденсированного (жидкого, твердого) раствора как аддитивную функцию, включающую "идеальную составляющую" $\mu_i^{(id)} \equiv \mu_i^0 + RT \ln a_i$ и неидеальную (избыточную) $\mu_i^{(ex)}$, определяемую, аналогично газовой смеси, выражением (2.29) (только теперь γ_i –

коэффициентом активности компонента конденсированного раствора).

*Химический потенциал индивидуального конденсированного вещества
(фазы постоянного состава)*

Химический потенциал μ_i индивидуального конденсированного вещества – фазы постоянного состава – зависит только от внешних параметров состояния (температуры T и давления P) и не зависит от состава реагирующей системы (в силу постоянства состава данного вещества). Поэтому при фиксированных (P, T) химический потенциал μ_i такого компонента системы постоянен:

$$\mu_i = \mu_i^0. \quad (2.34)$$

Следовательно, для фазы (вещества) постоянного состава нет необходимости вводить понятие активности a_i .

Однако общее выражение (2.31) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ в целях единообразия можно рассматривать как включающее в себя, как частный случай, и расчет химического потенциала и здесь: для индивидуального конденсированного вещества $\mu_i \equiv \mu_i^0$ – как и выше, стандартный химический потенциал, а активность принимается тождественно равной единице: $a_i \equiv 1$.

2.5. Применение расчетно-теоретического аппарата

Вычислить изменение энтропии при охлаждении 1 кг паров кадмия от 1200 К до 298 К при атмосферном давлении. Температура плавления кадмия 594 К, температура кипения 1038 К, теплота плавления 6,4 кДж/моль, теплота испарения 100,0 кДж/моль. Теплоемкость кадмия твердого: $C_{p(кр)} = 22,2 + 13,9 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), жидкого $C_{p(ж.)} = 7,1$ Дж/(моль·К), газообразного $C_{p(г)} = 4,97$ Дж/(моль·К).

Решение. При постоянном давлении, равном 101,3 кПа, охлаждение кадмия от исходного до конечного состояния происходит последовательно по следующей схеме:

$C_{p(г)} \rightarrow$	$\rightarrow C_{p(г)}$	$\rightarrow C_{p(ж)}$	$\rightarrow C_{p(ж)}$	$\rightarrow C_{p(кр)}$	$\rightarrow$
------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	-------------------------	---------------

(1)	→ (2)	→ (3)	→ (4)	→ (5)	$C_{p(кр)}(6)$
$T_{исх} = 1200 \text{ K}$	$T_{конд} = 1038 \text{ K}$	$T_{конд} = 1038 \text{ K}$	$T_{крист} = 594 \text{ K}$	$T_{крист} = 594 \text{ K}$	$T_{кон} = 298 \text{ K}$

Для каждой стадии вычисляется изменение энтропии:

(1) → (2): охлаждение паров кадмия от 1200 К до температуры конденсации (1038 К)

$$\Delta S_1 = n \int_{T_{исх}}^{T_{конд}} C_{газ} \frac{dT}{T} = \frac{1000}{112,4} \int_{1200}^{1038} 20,79 \frac{dT}{T} = 9 \cdot 20,79 \cdot \ln \frac{1038}{1200} = -27,1 \text{ Дж/К}$$

(2) → (3): конденсация паров кадмия

$$\Delta S_2 = \frac{-n\lambda}{T_{конд}} = -\frac{9 \cdot 100 \cdot 10^3}{1038} = -867,1 \text{ Дж/К}$$

(3) → (4): охлаждение жидкого кадмия от 1038 К до 594 К

$$\Delta S_3 = n \int_{T_{конд}}^{T_{крист}} C_{ж} \frac{dT}{T} = \frac{1000}{112,4} \int_{1038}^{594} 29,71 \frac{dT}{T} = 9 \cdot 29,71 \cdot \ln \frac{594}{1038} = -149,4 \text{ Дж/К}$$

(4) → (5): кристаллизация кадмия

$$\Delta S_4 = \frac{-n\rho}{T_{крист}} = -\frac{9 \cdot 6,40 \cdot 10^3}{594} = -97,0 \text{ Дж/К}$$

(5) → (6): охлаждение твердого кадмия от 594К до 298 К

$$\begin{aligned} \Delta S_5 &= n \int_{T_{крист}}^{T_{кон}} C_{ТВ} \frac{dT}{T} = \frac{1000}{112,4} \int_{594}^{298} (22,2 + 13,9 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = \\ &= 9 \cdot 22,2 \cdot \ln \frac{298}{594} + 9 \cdot 13,9 \cdot 10^{-3} (298 - 594) = -174,69 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Общее изменение энтропии $\Delta S = S_{кон} - S_{исх}$:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = -27,1 - 867,1 - 149,4 - 97,0 - 174,69 = -1315,3 \text{ Дж/К.}$$

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВ

3.1. Уравнение Клапейрона

Термодинамические характеристики равновесного фазового превращения (сосуществования) двух различных фаз индивидуального (чистого) вещества в изобарно-изотермических ($P, T = \text{const}$) условиях подчиняются, при изменении этих условий, следующему *уравнению Клапейрона*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V} \equiv \frac{\Delta_{tr}H}{T \Delta_{tr}V}, \quad (3.1)$$

где $\Delta_{tr}V, \Delta_{tr}S, \Delta_{tr}H$ – изменение соответственно объема, энтропии и энтальпии при фазовом превращении (разность соответствующих значений сосуществующих фаз в расчете, как правило, на 1 моль вещества – *молярная*, или на 1 кг – *удельная* величина);

При этом второе из равенств (3.1) – тождество, основанное на взаимосвязи (2.15) $\Delta_{tr}H = T \Delta_{tr}S$ между теплотой $\Delta_{tr}H$ и энтропией $\Delta_{tr}S$ фазового превращения.

Уравнение Клапейрона (3.1) определяет линии (P, T) фазовых (структурных и агрегатных) равновесий индивидуального вещества и связывает между собой указанные термодинамические характеристики соответствующих фазовых превращений.

Уравнение (3.1) позволяет также определить влияние изменения температуры на давление, при котором осуществляется равновесное фазовое превращение (dT/dP), и наоборот – влияние изменения давления на температуру фазовых превращений (dP/dT).

Решение (интегрирование) уравнения (3.1) осуществляется с использованием экспериментальных данных по характеристикам фазовых превращений, а также с привлечением, если имеются, уравнений состояния веществ.

3.2. Методы решения и частные случаи уравнения Клапейрона Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

1. Общий подход к интегрированию уравнения (3.1) основан на приближенной замене дифференциалов конечными разностями:

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta_{tr}H}{T \Delta_{tr}V}. \quad (3.2)$$

2. Для случаев, когда одна из сосуществующих фаз является идеальным газом ($PV_{\Gamma} = RT$ для 1 моля), а вторая – конденсированной (твердой или жидкой), имеем тогда, что: $V_{\Gamma} \gg V_{\text{конд}} (V_{\text{ж}}, V_{\text{тв}})$, $\Delta_{tr}V \equiv V_{\Gamma} - V_{\text{конд}} \approx V_{\Gamma} = RT/P$.

Подставляя далее полученное для $\Delta_{tr}V$ приближенное выражение в уравнение (3.1) Клапейрона, получаем *уравнение Клаузиуса-Клапейрона* (в различных дифференциальных формах):

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{P \Delta_{tr}H}{RT^2} \sim \frac{d \ln P}{dT} \approx \frac{\Delta_{tr}H}{RT^2} \sim \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -\frac{\Delta_{tr}H}{R}. \quad (3.3)$$

Интегрируя далее (3.3), в предположении независимости энтальпии превращения $\Delta_{tr}H$ от температуры (что для относительно узкого интервала температур можно считать справедливым), получаем интегральные формы уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln P \approx A + \frac{B}{T} \sim \ln \frac{P}{P_0} \approx -\frac{\Delta_{tr}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (3.4)$$

где $B = -\frac{\Delta_{tr}H}{R}$, $A = \ln P_0 + \frac{\Delta_{tr}H}{RT_0}$ – параметры уравнения (3.3), определяемые из экспериментальных данных по точкам (P_0 , T_0) и теплотам $\Delta_{tr}H$ фазовых превращений; и наоборот – по экспериментальным данным определяются параметры A , B зависимости (3.3), из которых находятся теплота превращения $\Delta_{tr}H$ и необходимые точки (P_0 , T_0).

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (как в дифференциальной,

так и в интегральной формах) выражает функциональную зависимость давления от температуры на линии фазового равновесия с участием газовой (паровой) фазы – процессы испарения (равновесие жидкость-пар) и сублимации (равновесие твердое-пар).

3.3. Применение расчетно-теоретического аппарата

Зависимость температуры $t(^{\circ}\text{C})$ плавления олова от давления P (атм) выражается уравнением

$$t = 231,8 + 0,0033(P-1). \quad (1)$$

Теплота плавления $7,07$ кДж/моль, плотность жидкого олова при температуре плавления при давлении $101,3$ кПа равна $6,988$ г/см³.

Найти плотность твердого олова при этих условиях.

Решение. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса плавления 1 моль

$$\Delta H = T(V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}}) \frac{dP}{dT}. \quad (2)$$

Удельный объем жидкости $V_{\text{ж}} = \frac{10^{-3}}{d_{\text{ж}}}$, твердой фазы $V_{\text{ТВ}} = \frac{10^{-3}}{d_{\text{ТВ}}}$, л/г.

Удельная теплота плавления в л·атм:

$$\Delta h = \frac{7,07 \cdot 10^3 \cdot 0,082}{118,7 \cdot 4,184 \cdot 1,98725} = 0,587 \text{ л·атм/г.}$$

Из уравнения (1) при $P = 1$ атм.: $t_{\text{пл.}} = 231,8$ $^{\circ}\text{C}$, а $\frac{dT}{dP} = 0,0033$ град/атм.

Подставляя все величины в уравнение (2) для 1 г олова:

$$0,587 = 505 \left(\frac{1}{6,988} - \frac{1}{d_{\text{ТВ}}} \right) 10^{-3} \frac{1}{0,0033},$$

вычисляем плотность твердого олова $d_{\text{ТВ}} = 7,18$ г/см³.

ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Химическое сродство

Как показано выше (гл. 2), направление самопроизвольного протекания процессов в реагирующих системах определяется, в зависимости от условий протекания, изменением соответствующих термодинамических функций – энтропии S , энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца A и др. При этом достижение системой конечного, равновесного состояния характеризуется экстремальным значением соответствующей термодинамической функции (соотношения (2.6)–(2.11)).

Как следствие, в химически реагирующей закрытой системе, когда протекает реакция общего вида (2.23) $\sum_{\text{исх}} \nu_j A_j = \sum_{\text{кон}} \nu_i A_i$, получено общее условие (2.24) $\sum_{\text{исх}} \nu_j \mu_j = \sum_{\text{кон}} \nu_i \mu_i$ (т.е. $\Delta_r G = 0$) равновесия реакции.

В случае же отсутствия химического равновесия обобщенной характеристикой направления самопроизвольного процесса (перехода к состоянию равновесия) служит понятие *химического сродства*, которое является количественной мерой текущего состояния термодинамической системы, характеризующей степень его отклонения от равновесного состояния.

Тогда, в соответствии с указанными результатами, *химическим сродством A реакции* называется функция состояния реагирующей системы – величина, противоположная изменению $\Delta_r G$ – энергии Гиббса реакции, определяемая химическими потенциалами исходных веществ (μ_j) и продуктов (μ_i), а также стехиометрией (ν_j, ν_i) реакции и выраженная следующим образом:

$$A = -\Delta_r G = \sum_{\text{исх}} \nu_j \mu_j = \sum_{\text{кон}} \nu_i \mu_i. \quad (4.1)$$

В зависимости от того, в каких условиях протекают превращения в системе, химическое сродство A описывает обратимые процессы посредством изменения различных термодинамических функций $-\Delta G$ (при $P = \text{const}$; $T = \text{const}$), ΔA (при $V = \text{const}$; $T = \text{const}$) и т.д.

Величина химического сродства характеризует степень

неравновесности текущего состояния реагирующей системы и определяет, посредством химических реакций, ее естественные "движущие силы", стремящиеся самопроизвольно изменить состояние системы в направлении конечного, равновесного состояния.

Если численное значение химического сродства отлично от нуля, то протекают химические реакции, вынуждая систему двигаться к состоянию термодинамического равновесия. Если при этом $A > 0$, то реакция может протекать только в прямом направлении, если $A < 0$ – только в обратном, если же $A = 0$, то реагирующая система находится в состоянии равновесия.

Знание величин химического сродства позволяет в ряде случаев определять последовательность протекания реакций: в первую очередь протекают реакции с наибольшим численным значением сродства.

Понятие химического сродства может быть введено естественным образом, если рассмотреть возможные изменения в составе реагирующей системы при ее самопроизвольном переходе из начального, неравновесного состояния в равновесное следующим образом.

Если возможные изменения состояния термодинамической системы определяются только изменением ее состава за счет протекания химической реакции общего вида $\sum_{\text{исх}} \nu_j A_j = \sum_{\text{кон}} \nu_i A_i$ (т.е. система является закрытой), то в соответствии со стехиометрией реакции, текущие количества n_i каждого из участников (исходных веществ и продуктов) реакции не являются независимыми. Введением, далее, так называемой *химической переменной (степени превращения)* ξ , эта взаимосвязь может быть выражена, с учетом начальных количеств n_i^0 участников реакции, следующим образом (для исходных веществ и продуктов соответственно):

$$n_j = n_j^0 - \nu_j \xi, \quad n_i = n_i^0 + \nu_i \xi. \quad (4.2)$$

Из определения химической переменной (степени превращения) ξ следует, что она определяет направление и характеризует глубину (степень) протекания реакции по

отношению к исходному составу реагирующей системы.

В соответствии с (4.2) любая характеристическая термодинамическая функция реагирующей системы (S, U, H, A, G) как функция ее состава (при фиксированных значениях естественных переменных этих функций) является функцией лишь химической переменной ξ : $U = U(\xi)$, $G = G(\xi)$ и т.д.

В частности, для энергии Гиббса $G = G(\xi)$ реагирующей системы, имеем (в явном виде учитываем выраженное посредством (4.2) различие знаков приращений количества вещества между исходными веществами и продуктами в ходе реакции):

$$G(\xi) = \sum_i \mu_i n_i = \sum_{\text{исх}+\text{кон}} \mu_i n_i^0 + (\sum_{\text{кон}} \nu_i \mu_i + \sum_{\text{исх}} \nu_j \mu_j) \xi = \\ = \text{исх} + \text{кон} \mu_i n_i^0 + \Delta_r G \cdot \xi = \text{исх} + \text{кон} \mu_i n_i^0 - A \xi. \quad (4.3)$$

Дифференцируя далее (4.3) (а также каждую из других характеристических функций) по ξ (при постоянстве соответствующих естественных переменных), несложно получить следующие общие равенства:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,S} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = \Delta_r G = -A. \quad (4.4)$$

Далее, из общих условий (2.6)–(2.11) самопроизвольного направления протекания процесса и равновесия для каждой из характеристических функций, немедленно следует равенство нулю всех частных производных (4.3) в точке равновесия (так как это экстремальная точка характеристической функции), т.е. и химического сродства: $A = 0$.

И наоборот – в случае ненулевого значения сродства A получаем достаточно строгую и обоснованную количественную характеристику степени неравновесности реагирующей системы заданного состава, как это было введено в (4.1).

Химическое сродство (4.1) в случае параллельного протекания в термодинамической системе нескольких реакций рассчитывается (аналогично вышерассмотренному случаю одной реакции) введением соответствующих химических переменных $\xi_1, \xi_2, \dots$ и обобщением подхода (4.4).

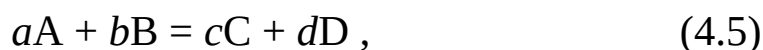
4.2. Методы вычисления химического сродства и равновесия химической реакции

Для расчета химического сродства A существуют методы точные и приближенные. При выборе метода вычисления необходимо руководствоваться как наличием исходных данных для расчета, так и необходимой точностью вычислений.

При этом, чем меньше (по абсолютной величине) значение химического сродства A , тем более точный способ расчета следует выбрать.

Расчет химического сродства по уравнению изотермы Вант-Гоффа

Например, для произвольной химической реакции (2.23):



в соответствии со стехиометрией (4.5) и с учетом общего выражения $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ для химического потенциала μ_i (a_i – активность реагентов и продуктов) имеем при $P, T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_{\text{кон}} \nu_i G_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j G_j = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = \\ &= (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + (cRT \ln a_C + dRT \ln a_D - aRT \ln a_A - \\ &\quad - bRT \ln a_B) \Rightarrow -A = \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где $\Delta_r G^0$ – стандартная энергия Гиббса реакции – определяется очевидным образом через стандартные химические потенциалы μ_i^0 участников реакции (4.5):

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{кон}} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{\text{исх}} \nu_j \mu_j^0. \quad (4.7)$$

По аналогии с A величина $A_0 \equiv -\Delta_r G^0$ называется *стандартным химическим сродством реакции*.

Стандартное химическое сродство A_0 , как и общее сродство A , определяет движущие силы и направление протекания реакции, но при условии, что все ее участники (как исходные вещества, так и

продукты) взяты не в произвольных состояниях (с любыми значениями активности a_i – как в общем случае для A), а в *стандартных* состояниях (при $a_i = 1$).

При равновесии, в соответствии с условием $\Delta_r G = 0$, величины активности принимают равновесные значения a_A^* , a_B^* , a_C^* , a_D^* , которые в общем случае отличаются от исходных значений неравновесной активности a_A , a_B , a_C , a_D . Тогда (4.6) принимает вид:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{(a_C^c \cdot a_D^d)^*}{(a_A^a \cdot a_B^b)^*}. \quad (4.8)$$

При $T = \text{const}$ величина $\Delta_r G^0$ также постоянна и, вводя далее новую переменную K_a следующим образом:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a \Leftrightarrow K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right), \quad (4.9)$$

получаем, подставляя (4.9) в (4.8):

$$\frac{(a_C^c \cdot a_D^d)^*}{(a_A^a \cdot a_B^b)^*} = K_a. \quad (4.10)$$

Результат (4.10) называется *законом действующих масс* (ЗДМ), а параметр K_a – (*термодинамической*) *константой равновесия реакции* (выраженной через равновесные активности (фугитивность) участников реакции).

Закон действующих масс – основной закон химического равновесия. Он позволяет в ряде случаев, не прибегая к эксперименту, вычислять выход продуктов обратимых химических реакций.

Смысл уравнения (4.10) в том, что в состоянии равновесия соотношение активностей a_i^* продуктов и реагентов есть величина постоянная (при заданной температуре) – независимо от их исходных значений a_i . Иными словами, независимо от исходного (неравновесного) состава реагирующей системы, ее равновесный состав всегда таков, что соотношение (4.10) соответствующих показателей равновесной активности участников реакции есть одна

и та же (зависящая только от температуры) постоянная величина.

Значение этой постоянной – константы K_a равновесия реакции – определяется, в соответствии с (4.9), стандартными химическими потенциалами участников реакции.

В общем неравновесном случае (когда $\Delta_r G \neq 0$), подставляя выражение (4.9), связывающее $\Delta_r G^0$ и K_a , в уравнение (4.6), получаем соотношение

$$-A = \Delta_r G = -RT \ln K_a + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (4.11)$$

называемое *уравнением изотермы Вант-Гоффа*.

Общий результат (4.11) позволяет рассчитывать химическое сродство A произвольных реакций.

Конкретные расчетные значения (4.11) химического сродства A реакции в общем случае зависят от природы участников реакции, температуры, давления, соотношений заданных количеств веществ, участвующих в реакции (исходных и продуктов).

Первые три фактора (природа, T , P) определяют величину стандартного сродства A_0 (через стандартные химические потенциалы всех участников реакции), а для расчета сродства (общего) A необходимы, кроме того, конкретные количественные данные о составе реагирующей системы.

Для получения общих сравнительных оценок поведения реагирующей системы, возможности и направления протекания тех или иных реакций и т.п. используются обычно стандартные термодинамические величины (химического сродства, констант равновесия, энергий Гиббса, энергий Гельмгольца, химических потенциалов и др.), причем в зависимости от решаемой задачи термин "стандартизация" может иметь несколько различных смысл – в зависимости от того, какие из параметров состояния "стандартизируются".

Стандартизация термодинамических характеристик может касаться, например (как уже рассмотрено выше), только физико-химического состояния участников реакции (когда обеспечивается выполнимость условия $a_i = 1$) – независимо от внешних факторов (температуры и давления). Или же стандартизация касается, кроме состояния, также давления ($P_0 = 1$ бар или 1 атм) и/или температуры ($T_0 = 298.15$ K).

Необходимые для расчета стандартного A_0 и общего A химического сродства, констант равновесия K_a реакций (как и для других термодинамических функций) стандартные термодинамические характеристики веществ приводятся в справочниках физико-химических (термодинамических) величин.

Зависимость константы равновесия от температуры

Общетермодинамическое равенство $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, справедливое для любого изотермического ($T = \text{const}$) изменения состояния системы, может быть (используя одно из тождеств (2.21): $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$) представлено в виде соотношений (эквивалентных между собой):

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \sim \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \sim \frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\bigg|_P = \Delta H. \quad (4.12)$$

Результат (4.12) (во всех его формах) называется *уравнением Гельмгольца-Гиббса*, предназначенным для использования в *изобарно-изотермических* процессах. Он справедлив, как несложно проверить, не только для *изменений* (изобарно-изотермических) ΔG и ΔH термодинамических функций, но и (в первую очередь!) для самих функций (G , H) и устанавливает дифференциальную взаимосвязь (через температурные производные) между ними.

Уравнение Гельмгольца-Гиббса (4.12), примененное к какой-либо реакции и с учетом соотношения (4.9): $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a$, может быть для стандартных изменений термодинамических функций (т.е. для стандартных условий протекания реакции) переписано в виде равенства:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \sim \frac{\partial \ln K_a}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\bigg|_P = -\frac{\Delta_r H^0}{R}, \quad (4.13)$$

называемого (обе его формы) *уравнением изобары Вант-Гоффа*.

Уравнение (4.13) Вант-Гоффа устанавливает дифференциальную зависимость константы равновесия реакции от температуры в изобарных условиях.

Аналогично рассмотренным выше изобарно-изотермическим условиям могут быть изучены и изохорно-изотермические условия протекания термодинамических процессов (химических реакций, в частности). И тогда подобным же образом получаются уравнения Гельмгольца-Гиббса, предназначенные для изохорно-изотермических процессов:

$$\Delta A_T = \Delta U_T + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V \sim \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2} \sim \frac{\partial \left(\frac{\Delta A}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \bigg|_P = \Delta U, \quad (4.14)$$

а также уравнение изохоры Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2} \sim \frac{\partial \ln K_a}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \bigg|_V = -\frac{\Delta_r U^\circ}{R}. \quad (4.15)$$

Причем здесь, в изохорно-изотермических условиях, константа равновесия реакции K_a выражается через соответствующую характеристическую термодинамическую функцию – энергию Гельмгольца $A = A(V, T)$:

$$\Delta_r A^0 = -RT \ln K_a \Leftrightarrow K_a = \exp \left(-\frac{\Delta_r A^0}{RT} \right), \quad (4.16)$$

в то время как для предыдущего случая изобарно-изотермических условий рассматривалась "своя" характеристическая функция (соотношения (4.9) и другие) – энергия Гиббса $G = G(P, T)$.

Соотношения (4.14), (4.15) не только по форме, но и по своему смыслу и применимости аналогичны результатам (4.12), (4.13) и также устанавливают дифференциальные (по температуре) зависимости – между функциями A и U (вида (4.14)), а также константы равновесия реакции K_a (вида (4.15)), но теперь в изохорных условиях.

Уравнения изобары и изохоры реакции Вант-Гоффа позволяют вычислить константу K_a равновесия реакции при любой температуре, если известно значение K_a при какой-либо температуре.

Для небольших интервалов температур зависимостью

теплового эффекта $\Delta_r H$ от температуры можно пренебречь, и тогда можно, интегрируя, например, уравнение изобары (4.13), рассчитать конечное изменение константы равновесия:

$$\int_{\ln K_{T_0}}^{\ln K_T} d \ln K_a = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln K_T \approx \ln K_{T_0} + \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (4.17)$$

О методах расчета химического сродства реакций

Приведенные выше соотношения (4.6)-(4.17) позволяют рассчитывать химическое сродство (общее A и стандартное A_0) реакций как при фиксированной (стандартной) температуре, так и при любых ее значениях, опираясь при этом, в первую очередь, на соответствующие значения констант равновесия реакций. Расчет же последних базируется, в соответствии с (4.7), (4.9), (4.16), на стандартных значениях соответствующих характеристических термодинамических функций – химических потенциалов μ_i^0 веществ, энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ (для изобарно-изотермических условий) и Гельмгольца $\Delta_r A_T^0$ (для изохорно-изотермических) реакций.

Для расчета же термодинамических характеристик $\Delta_r G_T^0$ и $\Delta_r A_T^0$ реакций при произвольных температурах целесообразно применять соответствующие (фактически приведены и использованы выше) термодинамические тождества:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0, \quad (4.18)$$

$$\Delta_r A_T^0 = \Delta_r U_T^0 - T \Delta_r S_T^0, \quad (4.19)$$

описывающие соответственно изобарно-изотермические ($P, T = \text{const}$) и изохорно-изотермические ($V, T = \text{const}$) процессы и реакции.

Величины $\Delta_r G_T^0$ и $\Delta_r A_T^0$, являющиеся мерой стандартного химического сродства A_0 , могут быть рассчитаны тогда на основе уравнений (4.18) и (4.19), параметры которых ($\Delta_r H_T^0, \Delta_r S_T^0, \Delta_r U_T^0$) являются функцией температуры и определяются (рассчитываются), в свою очередь, путем использования (если имеется) справочной термодинамической информации.

Рассчитав таким образом стандартное химическое сродство A_0 данной реакции, можно затем вычислить константу равновесия при заданной температуре (по (4.9), (4.16)), а также общее химическое сродство A реакции – с учетом, в соответствии с (4.6), реальных (а не стандартных, единичных) активностей a_i веществ, участвующих в реакции, – и определить направление ее протекания в заданных условиях.

Необходимо подчеркнуть, что при точном вычислении химического сродства (и других термодинамических функций) при температурах, отличных от стандартной, необходимо учитывать влияние температуры на теплоемкость C_p (C_v) всех участвующих в реакции веществ, на тепловой эффект $\Delta_r H$ и изменение энтропии $\Delta_r S$ реакции, и др.

4.3. Расчет равновесного состава реакционной смеси

Последовательность расчета равновесного состава в химической реакции

1. Составить уравнение химической реакции и, учитывая заданные температуру T и давление P , определить агрегатное (структурное) состояние для каждого из веществ (исходных и продуктов), участвующих в реакции, и, пользуясь справочной литературой, соответствующие их *стандартные термодинамические характеристики*:

- стандартную энтальпию (теплоту) образования $\Delta_f H^0_{298}$;
- стандартную энтропию S^0_{298} ;
- либо коэффициенты a, b, c, c' температурных зависимостей вида (1.11) изобарной теплоемкости: $C_p(T) = a + bT + cT^{-2} + c'T^2$;
- либо (вместо температурных зависимостей $C_p(T)$) значения $\bar{C}^{\circ}_{p, 298-T}$ средних на интервале $[298, T]$ теплоемкостей;

2. Расчет *стандартных термодинамических характеристик реакции при 298 K*:

- стандартной энтальпии (теплоты) реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_{\text{кон}} \nu_i \Delta_f H^0_{298} - \sum_{\text{исх}} \nu_j \Delta_f H^0_{298}$$

- и стандартной энтропии реакции:

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum_{\text{кон}} \nu_i S^0_{298} - \sum_{\text{исх}} \nu_j S^0_{298};$$

3. Расчет изменения теплоемкости реакции:

$$\Delta_r C_p = \sum_{\text{кон}} \nu_i C_p - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_p \text{ на интервале } [298, T],$$

либо в виде температурной зависимости:

$$\Delta_r C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} + \Delta c'T^2, \quad (4.20)$$

либо в виде среднего на интервале $[298, T]$ значения функции $\Delta_r C_p(T)$:

$$\Delta_r C_p \sum_{\text{кон}} \nu_i \bar{C}_{p, 298-T} - \sum_{\text{исх}} \nu_j \bar{C}_{p, 298-T}$$

4. Расчет *стандартных термодинамических характеристик*

реакции при температуре T:

– стандартной энтальпии (теплоты) реакции:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

и стандартной энтропии реакции:

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

5. Расчет *стандартного химического сродства* (стандартной энергии Гиббса) реакции при заданной температуре T:

$$-A_0 = \Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (4.21)$$

и затем, если необходимо, расчет (*общего*) химического сродства (энергии Гиббса) (4.6) реакции:

$$-A = \Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \Pi a_i.$$

6. По знаку A или A_0 ($\Delta_r G_T^0$ или $\Delta_r G_T$) делается вывод о *направлении протекания реакции*: если $A > 0$ ($\Delta_r G_T < 0$), то протекание реакции возможно в прямом направлении, в противном случае ($A < 0$, $\Delta_r G_T > 0$) – в обратном.

Расчет (на основании тождества (4.9) $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a$) *термодинамической константы равновесия реакции*:

$$K_a = \exp \left(- \frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \right).$$

7. Расчет – на основе константы равновесия K_a , исходного состава реагирующей смеси и уравнения реакции– *выхода реакции*, т.е. *равновесного состава смеси* (рассмотрено далее). В результате определяются количества продуктов реакции – веществ, образовавшихся в результате ее протекания, и оставшиеся (в результате реакции) количества исходных веществ.

Методы расчета температурной зависимости стандартной энергии Гиббса реакции

Точность и сложность расчета температурной зависимости $\Delta_r G_T^0$ (4.21) определяются, в первую очередь, достоверностью исходной информации и видом температурной зависимости изменения теплоемкости реакции $\Delta C_p(T)$.

Если имеется достаточно достоверная информация о теплоемкости веществ (участников реакции) в температурном диапазоне $[298, T]$ (где T – заданная температура), то тогда обычно используются температурные зависимости $C_p(T)$ общего вида (1.11) и, соответственно, $\Delta_r C_p(T)$ (4.17), которые при подстановке в расчет (4.21) температурной зависимости энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ реакции дают довольно громоздкое выражение, достаточно трудоемкое при "ручном" расчете.

В случае отсутствия столь всесторонней информации о температурной зависимости $C_p(T)$ для всех участников реакции, используются более грубые, чем (1.11) и (4.20), оценки теплоемкости. Это приводит к приближенности расчета и $\Delta_r G_T^0$ (4.21), хотя и упрощает саму процедуру расчета.

Основные практические приемы и методы (точные и приближенные) расчета температурной зависимости (4.21) энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ реакции рассмотрены ниже.

а) Метод первого приближения

Если считать, что $\int \Delta C_p dT \approx T \int \Delta C_p \frac{dT}{T}$, то уравнение (4.21) принимает вид:

$$\Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0, \quad (4.22)$$

– линейной температурной зависимости энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ реакции. Данное допущение заведомо выполняется, если считать, что $\Delta C_p = 0$ на всем интервале температур $[298, T]$. В случае отсутствия данных это, наиболее грубое приближение теплоемкости ΔC_p , может быть использовано для реакций с идеальными газами, протекающих без изменения числа молей, либо для реакций, где все участники – конденсированные (твердые, жидкие) соединения.

б) Метод второго приближения (в том числе с использованием средних теплоемкостей)

В предположении независимости ΔC_p от температуры на интервале $[298, T]$, в выражении (4.21) ΔC_p является константой и выносится за знаки интеграла. Тогда расчет (4.21) принимает следующий вид:

$$\Delta_r G_T \approx \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} - T\Delta C_p \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right). \quad (4.23)$$

Данное допущение является менее грубым, чем предыдущее ($\Delta C_p = 0$), и используется, если имеются отдельные данные, позволяющие получить (оценить) ΔC_p , и известно, что влияние температуры на величину ΔC_p несущественно (или когда предсказать это влияние не представляется возможным).

Если используются величины $\Delta_r \bar{C}^{\circ}_{p,298-T}$ – средние на интервале $[298, T]$ изменения $\Delta_r C_p(T)$ теплоемкости реакции, то (как и выше для ΔC_p) величины $\Delta_r \bar{C}^{\circ}_{p,298-T}$ формально также можно вынести за знаки интегралов в (4.21) и получим результат, аналогичный (4.23) (лишь с заменой величины ΔC_p на $\Delta_r \bar{C}^{\circ}_{p,298-T}$).

Причем, в силу определения (1.13) средней теплоемкости, первый из интегралов (4.21) – $\int \Delta C_p dT$ (определяет температурное приращение энтальпии – два последних слагаемых в скобке выражения (4.23)), вычисляется точно, второй – $\int \Delta C_p \frac{dT}{T}$ (определяет температурное приращение энтропии – первое, логарифмическое слагаемое в (4.23)) – с некоторой погрешностью.

в) Метод Темкина–Шварцмана

Если известны температурные зависимости теплоемкостей $C_p(T)$ и $\Delta_r C_p(T)$ общего вида: (1.11) $C(T) = a + bT + cT^{-2} + c'T^2$ и (4.17)

$\Delta_r C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^2$ соответственно, то расчет интегралов в (4.21) может быть осуществлен в явном виде, что, как нетрудно убедиться, приводит к следующему виду температурной зависимости $\Delta_r G_T^0$:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}), \quad (4.24)$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1; \quad M_i = \frac{T^i}{i(i+1)} + \frac{298^{(i+1)}}{(i+1)T} - \frac{298^i}{i}, \quad i = 1, 2, -2. \quad (4.25)$$

Вычисление температурной зависимости $\Delta_r G_T^0$ (4.21) энергии Гиббса реакции, выполняемое на основе соотношений (4.24), (4.25) и называемое *методом Темкина–Шварцмана*, позволяет, если заранее известны (вычислены) значения коэффициентов M_i , несколько уменьшить трудоемкость процедуры расчета $\Delta_r G_T^0$ и K_a .

Коэффициенты M_0, M_1, M_2, M_{-2} , вычисленные по (4.25) для различных ("круглых") значений температуры, приводятся в справочниках физико-химических величин.

4.4. Различные условия расчета химических равновесий

Общий подход

В условиях равновесия произвольной химической реакции, например, вида (4.5) $aA + bB = cC + dD$, химическое сродство A (равное $\Delta_r G$ или $\Delta_r A$ для изобарно- и изохорно-изотермических условий соответственно) обращается в ноль, и тогда равновесная активность a_i участников реакции удовлетворяет закону

действующих масс (4.10): $\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_a = \text{const}(T)$, где, как

показано выше, величина константы равновесия K_a определяется только температурой и не зависит от исходного состава реагирующей системы.

Закон действующих масс (4.10) позволяет вычислить выход продуктов реакции (если задан исходный состав системы), однако

для этого необходимо иметь взаимосвязь между активностью a_i (фугитивностью f_i) и количественным содержанием (выраженным в той или иной форме) каждого из реагентов и продуктов реакции.

В зависимости от того, в каком фазовом (индивидуальном или растворенном) и агрегатном (твердом, жидком или газообразном) состоянии находится вещество, для указания его содержания в реагирующей смеси используются различные физические величины (давление, концентрация и др.). Поэтому и взаимосвязь между активностью и используемой характеристикой количественного содержания i -го компонента смеси, обычно выражаемая через коэффициенты активности (фугитивности) γ_i , будет различной

Причем за основу при выборе этих величин берутся приведенные выше (гл. 2) выражения для химических потенциалов, их зависимость от принятого стандартного состояния, выбранной шкалы концентрации (давления) и способа учета неидеальности.

И тогда при расчете равновесного состава химической реакции в соответствии с ЗДМ (4.10) при подстановке выражений для активности a_i используются существенно различные выражения – для индивидуальных и растворенных веществ, для компонентов газообразных и конденсированных растворов и др.

Основные из этих различных классов реагирующих веществ и реакционных смесей (систем) и соответствующие подходы к расчету равновесия в соответствии с ЗДМ (4.10) рассмотрены ниже.

а) Равновесие при наличии индивидуальных веществ (фаз постоянного состава)

При наличии фазы постоянного состава – индивидуального конденсированного вещества – его химический потенциал μ_i , в соответствии с (2.34), постоянен (не зависит от количества этого вещества) и равен стандартному значению $\mu_i = \mu_i^0$, т.е. активность a_i (в общем выражении (2.31)) "отсутствует" (или, что эквивалентно, тождественно равна единице: $a_i \equiv 1$). И тогда равновесие в системе от количественного *содержания* фазы постоянного состава *не зависит*.

Поэтому при наличии среди участников реакции фазы (вещества) постоянного состава расчет (4.6) равновесия и выражения (4.10) ЗДМ упрощаются – соответствующая активность a_i в этих соотношениях отсутствует (или, что эквивалентно, "присутствует", но в виде сомножителя, равного единице).

б) Равновесие для реакций в газах и газовых смесях

В газах и газовых смесях химический потенциал компонента определяется, в соответствии с (2.26), как $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$, где фугитивность f_i определяется по (2.27): $f_i = P_i \gamma_i$. Таким образом, содержание выражается через давления P_i каждого компонента смеси.

Тогда, подставляя (2.27) в (4.10), получаем следующее выражение для термодинамической константы K_a равновесия реакции (4.5):

$$K_a = \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \cdot \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \equiv K_\gamma \cdot K_P = \text{const},$$

где K_P и K_γ , как и в уравнении (2.28) для химических потенциалов газов, выражают вклад (мультипликативный) идеальной и неидеальной составляющих в константу равновесия K_a .

Если рассматриваемая смесь газов является идеальной, то все $\gamma_i = 1$, откуда $K_\gamma = 1$, и тогда:

$$K_a = K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

в) Равновесие для реакций в конденсированных растворах

Аналогично газам, в конденсированных (жидких и твердых) растворах химический потенциал компонента определяется, в соответствии с (2.31), как $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, где активность a_i определяется по (2.32): $a_i = x_i \gamma_i$. Таким образом, состав выражается через концентрацию (мольную долю) x_i каждого из компонентов раствора.

Тогда, подставляя (2.32) в (4.10), получаем соответствующее выражение для термодинамической константы K_a равновесия

реакции (4.5):

$$K_a = \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \cdot \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \equiv K_\gamma \cdot K_x = \text{const}(T),$$

где K_x и K_γ , как и в уравнении (2.33) для химических потенциалов компонентов раствора, выражают вклад (мультипликативный) идеальной и неидеальной составляющих в константу равновесия K_a .

Если рассматриваемый раствор является идеальным, то все $\gamma_i = 1$, откуда $K_\gamma = 1$, и тогда:

$$K_a = K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}.$$

Использование практических констант равновесия

Универсальное представление (2.32), (2.27) термодинамической активности a_i (фугитивности f_i) любого вещества через произведение нередко измеряемой на практике переменной состава (парциального давления P_i , концентрации x_i и др.) и параметра, учитывающего эффекты неидеальности среды, – коэффициента активности (фугитивности) γ_i , позволяет (как фактически уже показано выше) при расчете равновесия произвольной химической реакции общего вида (2.23) соответствующим образом трансформировать и выражение ЗДМ, представив термодинамическую константу равновесия K_a в виде произведения двух составляющих, отражающих состав реагирующей смеси (K_P – для газов, K_x – для растворов, и др.) и влияние неидеальности (K_γ).

Составляющие K_a , отражающие состав реагирующей системы (т.е. величины K_P , K_x и др.), называются *практическими константами равновесия реакции*.

Отметим, во-первых, что во всех случаях задание практических констант равновесия реакций исходит фактически из общих выражений (2.26) и (2.31) для химических потенциалов μ_i компонентов газовых смесей и конденсированных растворов и тем самым жестко "завязано" на выбор стандартного потенциала

(состояния) μ_i^0 . А значение последнего, в свою очередь, однозначно связано с выбором стандартного состояния (давления, концентрации) и соответствующей шкалы (давлений, концентраций) для расчета фугитивностей и активностей. Потому от выбора стандартного состояния и шкалы концентраций (давлений) зависит фактически и выбор практических констант равновесия.

Целесообразно рассмотреть эти вопросы выбора различных типов практических констант подробнее.

Так, если участниками реакции типа (4.5) $aA + bB = cC + dD$ являются *газы*, то для каждого из газов смеси, в соответствии с (2.27), фугитивность $f_i = P_i \gamma_i$, и тогда выражение ЗДМ (4.10)

$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_a$ принимает вид:

$$K_a = K_P K_\gamma, \quad \text{где} \quad K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad K_\gamma = \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}, \quad (4.26)$$

где используется барическая константа равновесия K_P .

Аналогично, если участниками реакции (4.5) являются компоненты *раствора* и в качестве концентраций используется шкала мольных долей x_i , то, в соответствии с (2.32), их активность $a_i = x_i \gamma_i$, и выражение (4.10) принимает вид:

$$K_a = K_x K_\gamma, \quad \text{где} \quad K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}, \quad (4.27)$$

с использованием концентрационной константы равновесия K_x в шкале мольных долей (выражение для K_γ здесь и далее имеет прежний вид).

Если для концентраций растворов используются другие шкалы – *молярностей* c_i , *моляльностей* m_i и др., то точно также в общее выражение ЗДМ (4.10) вводятся соответствующие концентрационные (практические) константы равновесия реакции – молярная K_c , моляльная K_m и др.:

$$K_a = K_c K_\gamma, \quad \text{где } K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}; \quad (4.28)$$

$$K_a = K_m K_\gamma, \quad \text{где } K_m = \frac{m_C^c \cdot m_D^d}{m_A^a \cdot m_B^b}. \quad (4.29)$$

Важно отметить, что везде выше при определении практических констант равновесия использованы относительные величины – "безразмерные давления" P_i , концентрации x_i (в той или иной шкале) и др. – те же, что входят и в выражения (2.27), (2.32) для фугитивностей f_i и активностей a_i . Однако в качестве измеряемых величин на практике используются не только вышеупомянутые *относительные* величины, определяющие (без учета неидеальности) значения фугитивности (2.27) и активности (2.32).

Нередко применяются и *абсолютные* физические величины – число молей, масса вещества и др., в явном виде не входящие в выражения общего вида (2.27), (2.32) для фугитивностей и активностей. И тогда введение соответствующих практических констант равновесия реакций приводит к появлению дополнительных (по сравнению с вышерассмотренными случаями) сомножителей-составляющих в преобразованных выражениях ЗДМ типа (4.10) (для реакций вида (4.5)).

Так, например, для реагирующей в соответствии с (4.5) $aA + bB = cC + dD$ смеси газов, использование мольного содержания n_i компонентов при определении соответствующей практической константы равновесия K_n приводит к соотношению (в предположении аддитивности давления – выполнимости закона

Дальтона – в газовой смеси: $P_i = P \frac{n_i}{\sum n_i}$):

$$K_a = K_n K_\gamma \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta \nu}, \quad \text{где } K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}; \quad (4.30)$$

здесь P_i , P – соответственно парциальное и общее давление в реагирующей смеси;

$\Delta \nu = \sum_{\text{кон}} \nu_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j$ – изменение числа молей при одном

пробеге реакции;

Σn_i – общее число молей участников реакции в состоянии равновесия;

(в частности, для реакции (4.2) $\Delta \nu = (a + b) - (c + d)$; $\Sigma n_i = (n_C^* + n_D^*) + (n_A^* + n_B^*)$).

Отметим, что для идеальных газов и идеальных растворов все $K_\gamma = 1$, и тогда, в силу полученных соотношений, практические константы (все, кроме K_n) становятся тождественно равными соответствующим термодинамическим K_a .

В общем же случае неидеальных газов и растворов это не так, и практические константы, вообще говоря (в общем случае неидеальных систем), константами не являются, а изменяются в определенных пределах (в точном соответствии с изменениями неидеальности K_γ) в зависимости от конкретного состава реагирующей системы.

Данные выше определения практических констант равновесия позволяют установить, посредством соответствующих параметров состояния (давления, объема и др.), взаимосвязь между ними в явном виде и описать равновесие одной и той же реакции с помощью различных практических констант равновесия (K_p , K_c , K_n и др.). А если имеются, кроме того, уравнения состояния, описывающие поведение участников реакции (смесь идеальных газов, идеальные растворы и др.), то эта взаимосвязь может быть представлена в различных формах.

Так, например, для идеально-газовой смеси нетрудно установить, что:

$$K_n = K_c V^{\Delta \nu}, \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu} = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta \nu} \quad \text{и др.} \quad (4.31)$$

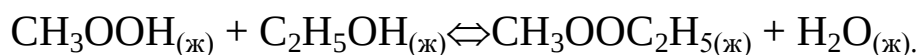
4.5. Примеры приложения закона действующих масс для различных типов реакций Вычисление выхода продуктов реакций

1. Гомогенные равновесия

Для газов:

$\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$	$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}$	$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$
$2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}$

а) Обменные реакции

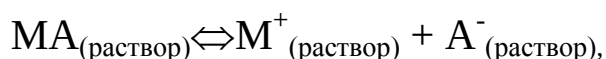


Для определения константы равновесия здесь обычно используются равновесные молярные или моляльные концентрации:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} = \frac{[\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}.$$

б) Реакции диссоциации слабых электролитов

Для определения константы равновесия используются равновесные концентрации ионов и молекул:



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{MA}]} - \text{константа диссоциации электролита.}$$

Величина константы диссоциации электролита характеризует силу электролита. Чем слабее электролит, тем меньше константа

диссоциации. Численные значения констант диссоциации слабых электролитов при 298 К являются справочной информацией и приводятся в соответствующей литературе.

Достаточно сложные по структуре электролиты, содержащие по несколько ионов в молекуле, могут диссоциировать последовательно – *ступенчато*. При этом в растворе устанавливаются равновесия между всеми химическими формами продиссоциированного соединения.

Так, например, угольная кислота H_2CO_3 диссоциирует в водном растворе по двум ступеням с образованием гидрокарбонат- HCO_3^- и карбонат- CO_3^{2-} ионов:



Каждое из этих равновесий характеризуется своей константой диссоциации:

Для первой ступени диссоциации $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7}$
Для второй ступени диссоциации $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$

Кроме того, устанавливается равновесие между непродиссоциированной частью кислоты и растворенным (как и атмосферным) углекислым газом:



2. Гетерогенные равновесия

Если в реакции участвует индивидуальное конденсированное вещество (фаза постоянного состава), то, как показано выше, при записи ЗДМ вида (4.10) необходимо учитывать вклад (концентрации, давления) только неиндивидуальных неконденсированных участников реакции – компонентов газовых смесей и растворов. А для индивидуальных конденсированных веществ понятие активности не вводится (или, формально, считать,

что для индивидуального конденсированного вещества активность равна единице).

Так, например, рассмотрим реакцию:



Формально имеем: $K_p = \frac{P_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{MeCO}_3}} = \text{const.}$ При этом, однако,

$\frac{P_{\text{MeO}}}{P_{\text{MeCO}_3}} = 1$, и тогда $K_p = P_{\text{CO}_2}$ (оксид MeO и карбонат MeCO₃, таким образом, при составлении уравнения равновесия не участвуют; но, разумеется, значение K_p определяется свойствами всех трех участников данной реакции).

Примеры:

$2\text{MeO}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons 2\text{Me}_{(\text{тв.})} + \text{O}_2$	$K_p = P_{\text{O}_2}$ - равновесное парциальное давление кислорода
$2\text{MeO}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons 2\text{Me}_{(\text{г})} + \text{S}_{2(\text{г})}$	$K_p = P_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{S}_2}$ - парциальные давления паров металла Me и серы
$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}$
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$
$\text{C} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}^{0,5}}$
$\text{NH}_4\text{HS}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}$

4.6. Применение расчетно-теоретического аппарата

При температуре 1000 К константа равновесия K_p реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$ равна 3,26. Вычислить процентный состав газовой фазы при равновесии, если в реакции участвуют стехиометрические количества метана и диоксида углерода. Общее давление в реакционном сосуде 101,3 кПа.

Решение. Принимаем, как и выше, за x число молей CH_4 и CO_2 , прореагировавших к моменту наступления равновесия. Выразим равновесное число молей и парциальные давления газов, учитывая стехиометрические соотношения в уравнении реакции:

Вещество	CH_4	CO_2	CO	H_2
Исходное число молей	1	1	0	0
Равновесное число молей	$1 - x$	$1 - x$	$2x$	$2x$
Сумма равновесного числа молей	$\Sigma n = 2(1 + x)$			
Равновесные парциальные давления	$P \frac{1-x}{2(1+x)}$	$P \frac{1-x}{2(1+x)}$	$P \frac{x}{1+x}$	$P \frac{x}{1+x}$

Тогда

$$K_p = 3,26 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}} = \frac{P^2 x^2 \cdot P^2 x^2 \cdot 2(1+x) \cdot 2(1+x)}{(1+x)^2 \cdot (1+x)^2 \cdot P(1-x) \cdot P(1-x)} = \frac{4P^2 \cdot x^4}{(1-x^2)^2},$$

откуда при $P = 101,3$ кПа (1 атм) $x = 0,69$ моль.

Таким образом, при равновесии содержится $(1 - x) = 0,31$ моль CH_4 и столько же молей CO_2 ; $2x = 1,38$ моль CO , и равное количество H_2 . Сумма молей: $\Sigma n = 2 + 1,38 = 3,38$ моль.

Состав равновесной газовой фазы составит (в объемных процентах): CH_4 и CO_2 по 9,16 %, CO и H_2 — по 40,84 %.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Фундаментальные физико-химические константы

Ниже в таблице приведены современные значения важнейших фундаментальных физико-химических констант, необходимых при изучении курса физической химии и при решении задач. Все значения приведены в соответствии с системой единиц СИ. Для каждой из величин приведены два числа – согласованное и рекомендованное специальными международными организациями [19] *строгое значение* (в скобках приведена стандартная погрешность данной величины – в единицах последнего приводимого разряда числа) и рекомендуемое авторами данного пособия *округленное значение* (с точностью, достаточной для решения задач по учебной дисциплине).

Таблица А

Важнейшие фундаментальные физико-химические константы

Наименование величины	Обоз- на- чение	Строгое значение*	Единица величи- ны	Округлен- ное значение
Скорость света в вакууме	c	299 792 458 (точно)	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$2.998 \cdot 10^8$
Постоянная Планка	h	6.626 068 $96(33) \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$	$6.626 \cdot 10^{-34}$
Элементарный заряд	e	1.602 176 $487(40) \cdot 10^{-19}$	Кл	$1.602 \cdot 10^{-19}$
Масса покоя электрона	m_e	9.109 382 $15(45) \cdot 10^{-31}$	кг	$9.11 \cdot 10^{-31}$
Масса покоя протона	m_p	1.672 621 $637(83) \cdot 10^{-27}$	кг	$1.6726 \cdot 10^{-27}$
Масса покоя нейтрона	m_n	1.674 927 $211(84) \cdot 10^{-27}$	кг	$1.6749 \cdot 10^{-27}$

Наименование величины	Обоз- на- чение	Строгое значение*	Единица величи- ны	Округлен- ное значение
Постоянная Авогадро	N_A	$6.022\,141\,79(30) \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹	$6.022 \cdot 10^{23}$
Универсальная газовая постоянная	R	8.314 472(15)	Дж·моль· К ⁻¹	8.3145
Постоянная Фарадея	F	96485.3399(24)	Кл·моль ⁻¹	96485
Постоянная Больцмана	k	$1.380\,6504(24) \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹	$1.38 \cdot 10^{-23}$
Атомная единица массы: $\frac{1}{12}m(^{12}\text{C}) \equiv$ $10^{-3}/N_A$	u	$1.660\,538\,782(83) \cdot 10^{-27}$	кг	$1.66 \cdot 10^{-27}$

Единицы физико-химических величин системы СИ

При составлении любых документов, текстов, проведении расчетов, проведении учебного процесса и т.д. для всех физических и физико-химических величин подлежат обязательному применению единицы Международной системы единиц (СИ)*.

Однако наравне с единицами СИ допускается применять приведенные далее (Приложение В) единицы, не входящие в СИ, их сочетания с единицами СИ, а также некоторые нашедшие широкое применение на практике десятичные кратные и дольные вышеуказанных единиц.

Величины, входящие в любую систему физических величин (в том числе и в систему СИ), подразделяются на два класса величин – *основные* (принятые как независимые от других величин) и *производные*, однозначно определяемые как функции только основных величин.

1. Основные единицы системы СИ

Основные физические величины и их единицы в системе СИ, а также их наименования, размерности (символы) и обозначения приведены в табл. Б1.

Таблица Б1

Основные единицы СИ

Физическая величина			Единица		
Наименование	Обозначение	Размерность	Наименование	Обозначение	
				международное	русское
Длина	<i>l</i>	L	метр	m	м

* Международная система единиц (международное сокращенное наименование – SI, в русской транскрипции – СИ) принята в 1960 г. XI Генеральной конференцией по мерам и весам (ГКМВ). Значения единиц физических величин регулярно уточняются на последующих ГКМВ, рекомендациях CODATA и др.

Физическая величина			Единица		
Наименование	Обозначение	Размерность	Наименование	Обозначение	
				международное	русское
Масса	m	M	килограмм	kg	кг
Время	t	T	секунда	s	с
Сила электрического тока	I	I	ампер	A	А
Термодинамическая температура	T	Θ	кельвин	K	К
Количество вещества	n	N	моль	mol	моль
Сила света	I	J	кандела	cd	кд

2. Производные единицы системы СИ

Производные единицы СИ строятся из основных единиц в соответствии с уравнениями, отражающими функциональную зависимость соответствующей производной физической величины от основных величин.

Наименования и обозначения производных единиц СИ образованы на основе использованием наименований и обозначений соответствующих основных единиц СИ.

Кроме того, ряд производных единиц СИ имеет собственные наименования и обозначения, как например:

- а) $\text{Н} = \text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ – ньютон (единица силы);
- б) $\text{Па} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-2} = \text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$ – паскаль (единица давления);
- в) $\text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м} = \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ – джоуль (единица энергии, работы, теплоты);
- и др.

Эти производные единицы также (наряду с основными единицами) могут быть использованы для образования других

производных единиц СИ.

Наиболее широко используемые физические и физико-химические производные единицы СИ представлены в табл. Б2 (как имеющие, так и не имеющие собственных названий и обозначений).

Таблица Б2

Важнейшие физические и физико-химические производные
единицы СИ

Физическая величина			Единица (измерения) физической величины			
Наименование	Обозначения	Размерность	Наименование	Обозначение		Выражение через основные единицы СИ
				международное	русское	
Волновое число	ν	L^{-1}	метр в минус первой степени	m^{-1}	m^{-1}	m^{-1}
Сила	F	$LM T^{-2}$	ньютон	N	Н	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
Давление	P, p	$L^{-1} M T^{-2}$	паскаль	Pa	Па	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
Энергия, работа, количество теплоты	E, W, Q	$L^2 M T^{-2}$	джоуль	J	Дж	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
Мощность	P, N	$L^2 M T^{-3}$	ватт	W	Вт	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
Температура Цельсия	$t (^{\circ}C)$	Θ	градус Цельсия	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	K
Плотность, массовая концентрация	ρ, c_m	$L^{-3} M$	килограмм на кубический метр	kg/m^3	$кг/м^3$	$m^{-3} \cdot kg$
Молярная масса	M	$M N^{-1}$		kg/mol	$кг/моль$	$kg \cdot mol^{-1}$
Молярный объем	V_m	$L^3 N^{-1}$	кубический метр на моль	m^3/mol	$м^3/моль$	$m^3 \cdot mol^{-1}$
Молярная концентрация	M, c_M	$L^{-3} N$	моль на кубиче-	mol/m^3	$моль/м^3$	$m^{-3} \cdot mol$

Физическая величина			Единица (измерения) физической величины			
Наименование	Обозначения	Размерность	Наименование	Обозначение		Выражение через основные единицы СИ
				международное	русское	
компонента			ский метр			
Молярные: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтальпия фазового превращения	$U, H, G, A, \Delta H_{tr}$	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	J/mol	Дж/моль	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
Химический потенциал	μ	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	J/mol	Дж/моль	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
Молярная изобарная теплоемкость, молярная энтропия	C_p, S	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}N^{-1}$	джоуль на моль-кельвин	J/(mol·K)	Дж/(моль·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Удельная теплоемкость (изобарная), удельная энтропия	c_p, s	$L^2T^{-2}\Theta^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	J/(kg·K)	Дж/(кг·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
Удельная адсорбция, моляльная концентрация	Γ, m	$M^{-1}N$	моль на килограмм	mol/kg	моль/кг	$kg^{-1} \cdot mol$
Электрический потенциал, напряжение, электродвижущая сила	φ, U, E	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	V	В	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
Электрическая проводимость	σ	$L^{-2}M^{-1}T^3I^2$	сименс	S	См	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
Диэлектрическая	ε	$L^{-1}M^{-1}T^4I^2$	фарад на метр	F/m	Ф/м	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$

Физическая величина			Единица (измерения) физической величины			
Наименование	Обозначения	Размерность	Наименование	Обозначение		Выражение через основные единицы СИ
				международное	русское	
проницаемость						
Скорость реакции (по концентрации)	w	$L^{-3}T^{-1}N$	моль на кубический метр в секунду	mol/($m^3 \cdot c$)	моль/($m^3 \cdot c$)	$m^{-3} \cdot c^{-1} \cdot mol$

3. Правила образования наименований и обозначений десятичных кратных и дольных единиц физических величин и рекомендации по их использованию

Наименования и обозначения десятичных кратных и дольных единиц (в том числе системы СИ) образуют с помощью множителей и приставок, указанных в табл. БЗ.

Выбор десятичной кратной или дольной единицы СИ определяется удобством ее применения. Из многообразия кратных и дольных единиц, которые могут быть образованы с помощью приставок, выбирают единицу, позволяющую получать числовые значения, наиболее приемлемые и удобные на практике.

В принципе кратные и дольные единицы следует выбирать таким образом, чтобы числовые значения величины находились в диапазоне от 0,1 до 1000 (или же, при более жестких требованиях, – в диапазоне от 0,1 до 1 или от 1 до 10).

В некоторых областях науки и техники, а также в отдельных случаях целесообразно применять одну и ту же кратную или дольную единицу, даже если числовые значения выходят за пределы выбранного диапазона – например, в таблицах числовых значений для одной величины или при сопоставлении этих значений в одном тексте.

Для снижения вероятности ошибок при расчетах десятичные кратные и дольные единицы рекомендуется подставлять только в конечный результат, а в процессе вычислений все величины выражать в единицах СИ, заменяя приставки степенями числа 10.

Таблица Б3

Основные множители и приставки, используемые для образования обозначений десятичных кратных и дольных единиц и их наименований

Десятич- ный множи- тель	Пристав- ка	Обозначение приставки		Десятич- ный множи- тель	Пристав- ка	Обозначение приставки	
		между- народное	рус- ское			между- народ- ное	русское
10^{15}	пета	P	П	10^{-1}	деци	d	д
10^{12}	тера	T	Т	10^{-2}	санتي	c	с
10^9	гига	G	Г	10^{-3}	милли	m	м
10^6	мега	M	М	10^{-6}	микро	μ	мк
10^3	кило	k	к	10^{-9}	нано	n	н
10^2	гекто	h	г	10^{-12}	пико	p	п
10^1	дека	da	да	10^{-15}	фемто	f	ф

Единицы физических величин, не входящие в СИ

Наиболее широко применяемые на практике единицы важнейших физических и физико-химических величин, не входящие в СИ (но входящие в другие системы единиц физических величин или же внесистемные единицы), сгруппированные по соответствующим физическим величинам, представлены ниже.

Для этих величин указаны их соотношения с единицами СИ и, в ряде случаев, между собой. В скобках, после наименования физической величины, приводится, последовательно, ее международное и русское обозначение.

Длина

Микрон (μ , мк): $1 \text{ мк} = 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$.

Ангстрем ($\text{\AA}$, $\text{\AA}$): $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0.1 \text{ нм}$.

Дюйм (in, –): $1 \text{ дюйм} = 0.0254 \text{ м} = 2.54 \text{ см}$ (точно).

1 ярд (yd, –) = 3 фут (ft, –) = 36 дюйм (точно).

Миля морская (n. mile, –) = 1852 м (точно).

Миля сухопутная (mile, –) = 1609.344 м (точно).

Площадь

Ар (ar, ar): $1 \text{ ар} = 100 \text{ м}^2$.

Гектар (ha, га): $1 \text{ га} = 10^4 \text{ м}^2$.

Акр (acre, акр): $1 \text{ акр} = 4840 \text{ кв. ярд} \approx 0.4047 \text{ га}$.

Объем (вместимость)

Литр (l, л): $1 \text{ л} = 0.001 \text{ м}^3 = 1000 \text{ см}^3 = 1000 \text{ мл}$.

Лямбда (λ , λ): $1 \lambda = 10^{-9} \text{ м}^3 = 1 \text{ мм}^3$.

Плоский угол

Градус ($^\circ$, $^\circ$): $1^\circ = \pi / 180 \approx 0.0174533 \text{ (рад)}$.

Минута ($'$, $'$): $1' = 1^\circ / 60 \approx 2.909 \cdot 10^{-4} \text{ (рад)}$.

Секунда ($''$, $''$): $1'' = 1' / 60 \approx 4.848 \cdot 10^{-6} \text{ (рад)}$.

Румб в навигации (–, –): $1 \text{ румб} = \pi / 16 \approx 0.19635 \text{ (рад)}$.

Румб в метеорологии (–, –): $1 \text{ румб} = \pi / 8 \approx 0.3927 \text{ (рад)}$.

Температура

Шкала Цельсия ($^\circ\text{C}$, $^\circ\text{C}$): $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$.

Шкала Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$, $^{\circ}\text{F}$): $T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C}) + 32 = \frac{9}{5} T(\text{K}) - 459.67$.

Шкала Ренкина ($^{\circ}\text{Ra}$, $^{\circ}\text{Ra}$): $T(^{\circ}\text{Ra}) = \frac{9}{5} T(\text{K}) = \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C}) + 491.67 = T(^{\circ}\text{F}) + 459.67$.

Шкала Реомюра ($^{\circ}\text{R}$, $^{\circ}\text{R}$): $T(^{\circ}\text{R}) = \frac{4}{5} T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{4} T(\text{K}) - 218.52$.

Скорость (механическая)

Километр в час (km/h, км/ч): $1 \text{ м/с} = 3.6 \text{ км/ч}$; $1 \text{ км/ч} = \frac{5}{18} \text{ м/с} = 0.2777... \text{ м/с}$.

Узел морской (кн, уз): $1 \text{ уз} = 1 \text{ миля морская в час} = 1852 / 3600 \text{ м/с} = 0.51444... \text{ м/с}$.

Масса

Гамма (γ , –): $1 \text{ гамма} = 10^{-9} \text{ кг} = 1 \text{ нг}$.

Карат (–, кар): $1 \text{ кар} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} = 0.2 \text{ г}$.

Унция (тройская; аптекарская) (oz, –): $1 \text{ унция} = 31.1035 \text{ г}$.

Фунт (торговый; США) (lb, –): $1 \text{ фунт} \approx 453.5924 \text{ г}$.

Сила

Дина (dyn, дин): $1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н}$.

Килограмм-сила (kgf, кгс): $1 \text{ кгс} = 1 \text{ кг} \cdot g = 9.80665 \text{ Н}$.

Килопонд (кр, –): $1 \text{ килопонд} = 1 \text{ кгс} = 9.80665 \text{ Н}$.

Фунт-сила (lbf, –): $1 \text{ фунт-сила} = 1 \text{ фунт} \cdot g \approx 4.44822 \text{ Н}$.

Давление

Бар (bar, бар): $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$.

Атмосфера (физическая) (atm, атм): $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$ (точно).

Атмосфера техническая (килограмм-сила на квадратный сантиметр) (at, ат):

$1 \text{ ат} = 1 \text{ кгс} / \text{см}^2 = 9.80665 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (точно).

Миллиметр водяного столба (mmH₂O, мм вод. ст.): $1 \text{ мм вод. ст.} = 9.80665 \text{ Па}$.

Миллиметр ртутного столба (mmHg, мм рт. ст.): $1 \text{ мм рт. ст.} \approx 133.322 \text{ Па}$;

$760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ (точные равенства).

Торр (torr, –): $1 \text{ торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} \approx 133.322 \text{ Па}$.

Работа, энергия

Ватт-час ($W \cdot h$, Вт·ч): $1 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 1 \text{ Вт} \cdot 1 \text{ ч} = 3600 \text{ Дж} = 3.6 \text{ кДж}$.

Литр-атмосфера (–, л·атм): $1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 1 \text{ л} \cdot 1 \text{ атм} = 101.325 \text{ Дж}$.

Электрон-вольт (eV, эВ): $1 \text{ эВ} = 1 \text{ е} \cdot 1 \text{ В} = 1.602 \, 176 \, 487 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Эрг (erg, эрг): $1 \text{ эрг} = 1 \text{ дин} \cdot 1 \text{ см} = 10^{-7} \text{ Дж}$.

Количество теплоты

Калория термохимическая (–, кал_{тх}): $1 \text{ кал}_{\text{тх}} = 4.184 \text{ Дж}$.

Калория международная (cal, кал): $1 \text{ кал} = 4.1868 \text{ Дж}$ (точно).

Калория пятнадцатиградусная (–, кал₁₅): $1 \text{ кал}_{15} = 4.1855 \text{ Дж}$.

Термия (th, –): $1 \text{ термия} = 10^3 \text{ кал} = 1 \text{ ккал} = 4.1868 \text{ кДж}$.

Библиографический список

Плетенев С.А., Склярено С.И. Сборник задач и примеров по физической химии. – М.-Л.:Госхимтехиздат, 1933. – 328 с.

Иллюшиева Г.В., Горштейн А.Е., Липин А.Б. Физическая химия. Основы термодинамики. Термодинамика химических превращений: учебные задания. – Л.: ЛГИ им. Г.В. Плеханова, 1982. – 74 с.

Львов А.Л., Коноплянцева Н.А., Дворкина Р.М. Сборник вопросов и задач по термодинамике. – Саратов: СГУ, 1985. – 76с.

Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: – 6-е изд. – М.: Высшая школа, 1991. – 526с.

Физическая химия / под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн.1 и 2, 512 с. и 319 с.

Курс физической химии/под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия. – 1970. – Т.1. – 592 с.; 1973. – Т.2. – 624 с.

Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 2007. – 686 с.

Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

Пригожин И.Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.

Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Химия, 1975. – 535с.

Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. – 7-е изд., испр. – СПб.: Химия, 2009. – 232 с.

Термические константы веществ: справочник. В 10 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука. 1965–1981.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 338 с.

Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. – М.: МГУ, 1992. – 392 с.

Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория

сродства. Книга принципов. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.

Пригожин И.Р. Кондепуди Д. Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур. – М. Мир, 2002. – 461 с.

Robie R. A. & Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at High Temperatures // US Geological Survey Bulletin 2131. 1995.

Mohr P. J., Taylor B.N., Newell D.B. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants. 2010. – National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8420, USA. – 2012. – 94 p.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ	5
1.1. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Теплоемкость	5
1.2. Термодинамика идеальных газов	8
1.3. Термодинамические процессы в неидеальных газах и конденсированных фазах	9
1.4. Расчеты тепловых эффектов химических реакций	13
1.5. Применение расчетно-теоретического аппарата	18
ГЛАВА 2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	20
2.1. Круговые (циклические) процессы. Цикл Карно.....	20
2.2.Энтропия. Второе начало термодинамики. Направление протекания самопроизвольных процессов.....	21
2.3. Расчет ΔS для реальных систем и процессов	24
2.4. Вычисление химических потенциалов.....	29
2.5. Применение расчетно-теоретического аппарата	32
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВ	34
3.1. Уравнение Клапейрона	34
3.2. Методы решения и частные случаи уравнения Клапейрона. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	35
3.3. Применение расчетно-теоретического аппарата	36
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. РАВНОВЕСИЕ	37
4.1. Химическое сродство	37
4.2. Методы вычисления химического сродства и равновесия химической реакции.....	40
4.3. Расчет равновесного состава реакционной смеси	47
4.4. Различные условия расчета химических равновесий	51
4.5. Примеры приложения закона действующих масс для различных типов реакций. Вычисление выхода продуктов реакции.	57
4.6. Применение расчетно-теоретического аппарата	61
ПРИЛОЖЕНИЯ	62
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Фундаментальные физико-химические константы.....	62
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Единицы физико-химических величин системы СИ	64
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Единицы физических величин, не входящие в СИ	70
Библиографический список	73

Учебное издание

Липин Вадим Аполлонович
Липин Аполлон Борисович
Слободов Александр Арсентьевич
Сустанов Татьяна Александровна

Химическая термодинамика

Учебное пособие

Редактор и корректор В.А. Басова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2017 г., поз. 50

Подп. к печати 22.08.2017. Формат 60х84/16. Бумага тип. №1. Печать
офсетная. Объем 5,0 печ.л.; 5,0 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Изд. № 50. Цена
«С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4