

***Министерство образования
Российской Федерации***

***Московский физико-технический институт
(Государственный университет)***

ФАКУЛЬТЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

В. Н. Простов

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

(КУРС ЛЕКЦИЙ III – IV СЕМЕСТР)

**Москва
2000**

О Г Л А В Л Е Н И Е

1.ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. Превращение вещества. Взаимосвязь термодинамики и кинетики.....	6
1.2. Основные определения и понятия.....	7
1.3. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия.....	9
1.4. Стандартные состояния и условия. Простые вещества.....	11
1.5. Энтальпия реакции. Стандартная энтальпия.....	12
1.6. Температурная зависимость энтальпии реакции.....	13
1.7. Закон Гесса. Вычисление стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^0_T$	14
1.8. Энергия связи атомов в молекуле.....	16

2.ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. Обратимые, необратимые и самопроизвольные процессы.....	20
2.2. II закон термодинамики.....	22
2.3. Условия термодинамического равновесия.....	24
2.4. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.....	27
2.5. Химический потенциал.....	30
2.6. Зависимость термодинамических потенциалов F и G от температуры.....	33
2.7 Зависимость термодинамического потенциала G от давления.....	35
2.8 Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Теория соответственных состояний. Вычисление летучести.....	38

3.СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

3.1. Ансамбли и распределение Больцмана.....	44
3.2. Большая статистическая сумма Q	47
3.3. Выражения термодинамических функций через Q и Z	48
3.4. Разделение статсуммы по видам движения.....	50
3.5. Вычисление поступательной статсуммы молекулы.....	51
3.6. Поступательная энтропия идеальных газов.....	53
3.7. Вычисление статсуммы вращательного движения $Z_{вр}$	54
3.8. Вычисление колебательной статсуммы $Z_{кол}$	57

3.9. Вклад вращения и колебаний в энтропию.....	60
3.10. Электронная статистическая сумма.....	62
3.11. Степени свободы молекул.....	63
3.12. Классические и квантовые представления о системе. Характеристические температуры.....	65
3.13. Теплоёмкость идеальных газов.....	70
3.14. Внутренне вращение в многоатомных молекулах.....	74
3.15. Определение энтропии из калориметрических измерений.....	76
3.16. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана.....	78

4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.

4.1. Условие равновесного распределения компонента между фазами.....	83
4.2. Правило фаз Гиббса.....	84
4.3. Фазовые переходы в однокомпонентной системе. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	86
4.4. Стабильность фаз.....	89
4.5. Фазовый переход твёрдое тело – жидкость.....	91
4.6. Фазовый переход твёрдое тело – газ.....	91
4.7. Фазовый переход жидкость – газ.....	92
4.8. Примеры фазовых диаграмм.....	93

5. ФИЗИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

5.1 Парциальные молярные величины компонентов смеси.....	98
5.2 Идеальные растворы. Закон Рауля.....	99
5.3 Растворимость газов.....	101
5.4 Растворимость твёрдых веществ.....	102
5.5 Разбавленные неидеальные растворы. Закон Генри.....	104
5.6 Интегральная и дифференциальная теплоты растворения.	105
5.7 Реальные растворы. Активности компонентов.....	106
5.8. Р – N фазовая диаграмма равновесия жидкость – пар в бинарных растворах.....	108

6. АДсорбция

6.1 Физическая и химическая адсорбция.....	111
6.2 Изотерма адсорбции Лэнгмюра.....	112
6.3 Адсорбция из смеси газов.....	116
6.4 Полимолекулярная адсорбция.....	117
6.5 Адсорбция на жидких поверхностях. Изотерма Гиббса.....	118

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

7.1. Условие химического равновесия в гомогенной системе.....	121
7.2. Химическое равновесие между идеальными газами.....	122
7.3. Равновесие в гетерогенных системах с участием газов.....	124
7.4. Влияние давления на равновесие. Реальные газы.....	125
7.5. Уравнение изотермы химической реакции.....	127
7.6. Влияние температуры на константу равновесия.....	129
7.7. Равновесие в растворах. Коэффициенты активности электролитов.....	132
7.8. Расчёт константы равновесия через молекулярную статсумму Z	135
7.9. Расчёт равновесия сложных химических систем.....	137

8. ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

8.1 Статистика реальных газов.....	142
8.2. Вычисление термодинамических функций реальных систем через уравнение состояния.....	143

ЛИТЕРАТУРА.....	149
------------------------	------------

1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. Превращение вещества. Взаимосвязь термодинамики и кинетики.

В связи с химическими и физическими преобразованиями материи возникает два вопроса:

- 1) Могут – ли эти преобразования происходить?
- 2) Как быстро они происходят?

Ответ на первый вопрос – предмет рассмотрения термодинамики. Операции с термодинамическими функциями, характеризующими вещество, позволяют ответить на вопрос о принципиальной возможности или невозможности тех или иных превращений веществ в заданных условиях, а также о возможности преобразования энергии. Это главные вопросы в энергетике и технологии производства материалов. Выводы делаются на основании трёх законов термодинамики.

Первый закон утверждает, что энергия не может быть ни создана, ни уничтожена. При любом изменении общее количество энергии сохраняется.

Второй закон дополняет это утверждение. В нём вводится ещё одно свойство системы – **энтропия**, которая используется в качестве критерия для выяснения вопроса, имеет ли термодинамическая система естественную тенденцию к данному преобразованию.

Третий закон даёт возможность рассчитать энтропию системы на основании знания распределения молекул, составляющих систему, по доступным энергетическим уровням. Он устанавливает связь между идеями квантовой теории и термодинамикой и утверждает, что при $T \rightarrow 0$ энтропии разных совершенных кристаллов стремятся к одному и тому же значению.

Химическая термодинамика имеет дело с термодинамическими системами, в которых может меняться число частиц или их состав. Это самый сложный раздел термодинамики с особым математическим аппаратом, основанным на понятиях **химического потенциала и константы равновесия**.

Химическая кинетика отвечает на вопрос – как скоро произойдёт нужное превращение в заданных условиях, если оно разрешено термодинамикой. Главная величина в кинетике, характеризующая скорость превращения – константа скорости реакции. Изобразим превращение веществ в виде



где α_i , β_j – стехиометрические коэффициенты, A_i , B_j – символы веществ, k_1 , k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. В состоянии равновесия фундаментальную связь между термодинамикой (константа равновесия K) и кинетикой (константа скорости k) устанавливает закон Вант-Гоффа:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (1.2)$$

Главная задача, которую Вы должны уметь решать в конце курса такая:

Задан начальный состав неравновесной системы и начальные параметры состояния. В системе прошли реакции и она, изменив состав, перешла в состояние равновесия при новых параметрах. Каковы параметры состояния и состав системы в равновесии?

Это путеводная звезда курса на весь год.

1.2. Основные определения и понятия.

Определим **термодинамическую систему** как совокупность взаимодействующих друг с другом тел, способных обмениваться с окружением энергией и веществом. **Термодинамическая система и окружение** составляют **вселенную**. Окружению часто приписывают бесконечно большую массу, так что передача окружению конечного количества энергии или вещества из системы не меняет её параметров. Частным случаем окружения может служить **термостат**. Он представляет собой термодинамическую систему, взаимодействующую с рассматриваемой системой и настолько большой по сравнению с последней, что её температура не меняется при поглощении ею из рассматриваемой системы или выделения из неё в рассматриваемую систему любого возможного количества теплоты. В дальнейшем термодинамическую систему будем называть для краткости просто системой.

Если система состоит из отдельных частей, разграниченных поверхностями и обладающих различными свойствами, то она называется **гетерогенной** системой. Такую систему можно назвать **многофазной**. При отсутствии разграничивающих поверхностей между любыми частями системы она называется **гомогенной** системой. Если же во всех частях системы её свойства одинаковы, то такая гомогенная система называется **однородной**.

Часть гетерогенной системы, разграниченная от других частей поверхностью раздела и имеющая во всех своих точках одинаковые физические свойства и состав называется **фазой**.

Системы делятся по их способности взаимодействовать с окружением в смысле обмена энергией E и массой вещества m .

Изолированная система – система, которая не обменивается с окружением ни энергией, ни веществом, т. е. $\delta E = 0$, $\delta m = 0$.

Открытая система – система, которая может обмениваться энергией и веществом с окружением, т. е. $\delta E \neq 0$, $\delta m \neq 0$.

Закрытая система не обменивается с окружением веществом, но обмен энергией с окружением возможен, т. е. $\delta E \neq 0$, $\delta m = 0$.

В **адиабатической системе** отсутствует теплообмен с окружением т. е. $\delta Q = 0$, где Q – тепло.

Квазизамкнутая подсистема – произвольно выделенная любая часть термодинамической системы, собственная энергия которой много больше, чем энергия её взаимодействия с остальной частью системы. Такую подсистему образуют, например, молекулы однородной жидкости, заключённые внутри сферы с центром в произвольной точке этой жидкости и радиусом R . Величина R много больше, чем радиус действия межмолекулярных сил r . Число молекул, расположенных внутри выделенной сферы $N \sim R^3$, будет много больше числа молекул n , расположенных на её поверхности в слое r , причём $n \sim R^2 \cdot r$. Поэтому суммарная внутренняя энергия всех молекул внутри сферы будет много больше суммарной энергии взаимодействия молекул, расположенных на её поверхности, с ближайшими к ним молекулами, расположенными вне сферы.

Молекула идеального газа может служить примером такой квазизамкнутой подсистемы. Средняя собственная энергия молекулы $\bar{\varepsilon}$ много больше, чем усреднённая по времени энергия её взаимодействия с другими молекулами газа $\bar{\varepsilon}_B$ во время столкновений. Энергия взаимодействия молекул при столкновениях по порядку величины равна их собственной энергии, т. е. $\bar{\varepsilon}_B \approx \bar{\varepsilon}$. В идеальном газе средняя длительность столкновения Δt много меньше среднего времени между двумя последовательными столкновениями t . Величины $\bar{\varepsilon}$ и $\bar{\varepsilon}_B$ равны

$$\bar{\varepsilon}_B = \varepsilon_B \cdot \frac{\Delta t}{t + \Delta t} \approx \varepsilon \cdot \frac{\Delta t}{t + \Delta t},$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon \cdot \frac{t}{t + \Delta t},$$

Так как $\Delta t \ll t$, то из этих равенств следует, что $\bar{\varepsilon} \gg \bar{\varepsilon}_B$.

Любая термодинамическая система может рассматриваться в качестве квазизамкнутой подсистемы некоторой другой, ещё большей системы. Например, любая система в пределах нашей планеты может

рассматриваться как квазизамкнутая подсистема, входящая в состав галактики.

Набор величин, характеризующих состояние системы, называют **термодинамическими параметрами**. Чаще всего в их качестве используются давление – P , температура – T , объём – V , концентрация – C . Параметры, пропорциональные массе системы называют **экстенсивными**. Например, энергия и объём системы при постоянной плотности. Экстенсивный параметр Φ системы равен сумме параметров Φ_i , характеризующих отдельные части системы. **Интенсивные параметры** от величины системы не зависят, например температура, давление, концентрация, напряжённость внешних полей, удельная теплоёмкость, и др.

Система может находиться в равновесном или неравновесном состоянии. **Равновесное состояние** – состояние термодинамической системы, которое в отсутствие внешних воздействий не меняется со временем при бесконечно долгом наблюдении за ней. В молекулярных системах равновесие имеет динамический характер. В условиях равновесия каждому процессу, протекающему в системе, соответствует обратный процесс, идущий с той же скоростью.

Под **термодинамическим процессом** понимается любое изменение состояния системы, фиксируемое по изменению одного или нескольких термодинамических параметров. Если начальное состояние было равновесным, то процесс в системе возможен только при изменении внешних условий. Термодинамический процесс называется **квазистатическим** или **равновесным**, если внешние условия меняются столь медленно, что в любой момент времени систему можно рассматривать как равновесную. Термодинамический процесс называется обратимым, если при его проведении сначала в прямом, а затем в обратном направлении не остаётся никаких изменений ни в системе, ни в окружении. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда идёт через непрерывный ряд равновесных состояний системы.

1.3 Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия.

Внутренняя энергия системы U – энергия взаимодействия нуклонов в ядрах, ядер с окружающими их электронами, энергия связей атомов с другими атомами в молекулах системы, энергия межмолекулярного взаимодействия и кинетической энергия движения молекул.

Если система производит количество работы δA , то её внутренняя энергия уменьшается на величину δA . Если из системы выделяется количество теплоты δQ , то её внутренняя энергия уменьшается на

величину δQ . Это единственные пути изменения внутренней энергии закрытой системы.

Работу процесса можно определить как энергию, передаваемую от одного тела другому и не связанную с передачей вещества между этими телами. Работа не зависит от температуры тел. Работа системы складывается из её работы расширения PdV и других её видов:

$$\delta A = P_{o.c.} dV + \delta A',$$

где $\delta A'$ - полезная работа, произведённая системой сверх работы расширения против давления окружающей среды $P_{o.c.}$.

Пусть работа, производимая над системой δA а получаемая системой теплота δQ , тогда изменение внутренней энергии системы

$$dU = \delta A + \delta Q, \quad (1.3)$$

или, если система получает теплоту δQ и производит работу δA , то

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV, \quad (1.3')$$

Уравнения (1.3 – 1.3') – это математическое выражение первого закона термодинамики. Изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути перехода. Это одна из формулировок I закона термодинамики. dU – есть полный дифференциал (другое определение I закона). Удобнее всего dU записывать в переменных T и V :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV. \quad (1.4)$$

δA и δQ зависят от процесса или от пути передачи теплоты и работы системе и являются функциями перехода (не являются полными дифференциалами). Внутренняя энергия – функция состояния.

Если к системе теплота подводится при $V = \text{const.}$, то $\delta A = 0$ и увеличение внутренней энергии системы даётся выражением:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT = C_V \cdot dT, \quad (1.5)$$

где C_V – теплоёмкость системы при постоянном объёме. В этом случае $\delta Q = dQ_V = dU$ и является полным дифференциалом.

Чтобы получить аналогичное выражение для случая подвода теплоты при постоянном давлении, вводится функция состояния, называемая **энтальпией H**:

$$H = U + P \cdot V. \quad (1.6)$$

При $P = \text{const}$

$$dQ_P = dU + PdV = d(U + PV) = dH,$$

и также является полным дифференциалом.

Наиболее удобно изменения энтальпии рассматривать в переменных P и T . Тогда полный дифференциал

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP, \quad (1.7)$$

а при $P = \text{const}$.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \cdot dT = C_P \cdot dT, \quad (1.8)$$

где C_P – теплоёмкость системы при постоянном давлении.

Напомним, что производные $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$ в случае идеального газа равны нулю.

1.4. Стандартные состояния и условия. Простые вещества

Часто химические реакции служат основной причиной изменения термодинамических параметров системы. Для правильной энергетической характеристики разнообразных химических реакций необходим выбор начала отсчёта для внутренней энергии, энтальпии и других термодинамических функций. В термодинамике поступают следующим образом. Химические элементы в химических реакциях друг в друга не превращаются. Поэтому в качестве нуля отсчёта принята совокупность химических элементов в их наиболее устойчивых формах при 298 К. Они носят название **простых веществ**. Газы (кроме

инертных) относятся к простым веществам в форме молекул, например, H_2 , N_2 , и т. д.

Для сравнения термодинамических характеристик веществ и проведения расчётов используют параметры вещества в **стандартных состояниях**. В соответствии с рекомендациями Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) выбираются параметры стандартного состояния:

а) давление газообразного вещества или давление над веществом должно быть равно $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ (с 1982 г. ИЮПАК рекомендовал за стандартное давление выбирать $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$);

б) Температура вещества равна температуре системы.

Сами стандартные состояния веществ при этих параметрах таковы:

1) газообразные вещества в стандартном состоянии представляют собой идеальный газ;

2) жидкие и твёрдые вещества обладают реальными свойствами при давлении 1 атм и температуре системы T .

3) смеси и растворы представляют собой идеальные системы с концентрацией вещества равной 1 моль/л или 1 моль/кг .

4) иногда для удобства рассматривают гипотетические состояния вещества, не встречающиеся в действительности.

Используются и другие стандартные состояния, если на практике они более удобны.

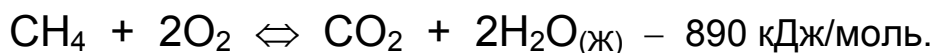
Термодинамические величины, характеризующие вещество в стандартном состоянии, называют **стандартными** и для их обозначения используют верхний индекс «0», например ΔH^0 .

В справочных изданиях представлены термодинамические характеристики веществ при фиксированной температуре. Чаще всего эта температура равна $298,15 \text{ К}$ (25°C), но встречается и $293,15 \text{ К}$ (20°C), и 0 К . Для сокращения пишут просто 298 К , и тогда термодинамическая величина, характеризующая вещество в **стандартных условиях** обозначается, например, как ΔH^0_{298} .

1.5. Энтальпия реакции. Стандартная энтальпия

В результате химической реакции – разрыва одних связей и образования других связей, отрыва электрона от одной и присоединения к другой частице – часть внутренней энергии системы, заключённая в связях изменится. В адиабатических условиях это изменение проявляется в виде нагрева или охлаждения реагентов. В изотермических условиях тепловой эквивалент изменения внутренней энергии передаётся в окружающую среду или потребляется из

окружающей среды. Если давление в системе поддерживается постоянным, этот эквивалент изменения внутренней энергии называется **тепловым эффектом реакции при постоянном давлении**, или **энтальпией реакции $\Delta_r H_T$** . Если реакцию проводят в стандартных условиях при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$, тепловой эффект называют **стандартным тепловым эффектом реакции** или **стандартной энтальпией реакции $\Delta_r H_{298}^0$** . Его включают в термохимическое уравнение реакции:



Сочетание в одном уравнении энергетической характеристики и химических символов веществ правомерно, так как каждому символу вещества соответствует некая энергетическая характеристика. Ею является стандартный тепловой эффект образования вещества B_i из простых веществ P_i , $\Delta_f H_{298}^0$ (индекс “f” от английского слова formation), в реакции

$$\sum \nu_i P_i = B_i.$$

Для всех простых веществ P_i в их наиболее устойчивых формах в стандартных условиях приняли $\Delta_f H_{298}^0 = 0$. Нужно отметить, что для простых веществ стандартная энтальпия образования равна нулю при любой температуре.

1.6. Температурная зависимость энтальпии реакции

Исходя из уравнения (1.8) и определения энтальпии реакции можно записать закон Кирхгофа о зависимости $\Delta_r H^0$ от температуры:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P \cdot dT, \quad (1.9)$$

где $\Delta_r C_P = \sum_j \beta_j \cdot C_{P,j} - \sum_i \alpha_i \cdot C_{P,i}$ записано для системы, в которой

проходит обобщённая реакция (1.1). Обычно интеграл в (1.9) является поправочным к значению $\Delta_r H_{298}^0$ и может считаться равным $\Delta_r C_P \cdot (T - 298)$. При небольших по модулю значениях тепловых эффектов реакций или при большой разности температур используют в расчётах не $C_{P,298}^0$ для реагентов и продуктов, а эмпирические степенные ряды, описывающие температурную зависимость теплоёмкости вещества:

$$C_{P,(T)}^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2,$$

или

$$C_{P,(T)}^0 = a + b \cdot T + c'/T^2.$$

В справочниках приводятся значения коэффициентов a , b , c и c' а также диапазон температур, в котором справедливо данное приближение. Обычно можно обойтись трёхчленным полиномом, но есть и более сложные аппроксимации.

1.7. Закон Гесса. Вычисление стандартной энтальпии реакции

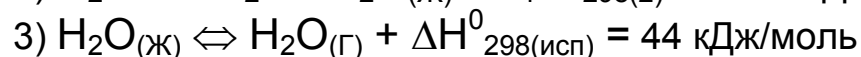
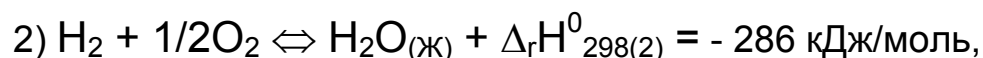
$$\Delta_r H_T^0:$$

Так как энтальпия есть функция состояния, то значение $\Delta_r H_T^0$ определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т. е. его величина не зависит от того, каким химическим путём осуществляется переход от состояния "реагенты" к состоянию "продукты" при $P, T = \text{const}$. **Независимость теплового эффекта реакции от химического пути носит название закона Гесса.**

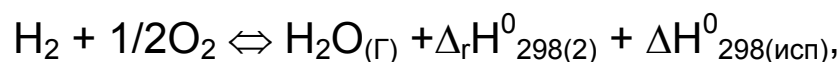
Рассмотрим в качестве примера реакцию образования воды в стандартных условиях



Состояние паров воды при $P = 1$ атм и $T = 298$ К метастабильное, гипотетическое, которое возможно в идеальных условиях при полном отсутствии центров конденсации. Но это не запрещает энергетически характеризовать указанный процесс. Получить конечное состояние продуктов реакции 1) можно и другим путём:



Сумма реакций 2) и 3) даёт



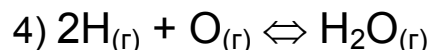
Т.е.

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298(1)}^0 &= \Delta_r H_{298(2)}^0 + \Delta H_{298(\text{исп})}^0 = -286 \text{ кДж/моль} + 44 \text{ кДж/моль} = \\ &= -242 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Этот закон позволяет рассчитать экспериментально не измеренное значение $\Delta_r H^0_x$, если известны все другие значения $\Delta_r H^0_i$ на пути перехода от реагентов к продуктам:

$$\Delta_r H^0_x = \Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2 + \dots$$

Имеется возможность устанавливать энтальпии реакций, которые невозможно или очень трудно осуществить в экспериментальных условиях. Например, определение энтальпии реакции



связано с проведением эксперимента по импульсному воздействию на пары воды в адиабатическом калориметре мощного жёсткого ультрафиолетового или рентгеновского излучения для полного и практически мгновенного разложения H_2O в $2H$ и O . Измеряя повышение температуры после прекращения радиационного импульса, можно определить тепловой эффект реакции 4). Такой эксперимент очень сложен и дорогостоящ. Величину теплового эффекта $\Delta_r H^0_{298(4)}$ можно рассчитать из величин энергий диссоциации H_2 и O_2 и теплового эффекта реакции 1). Для этого мысленно проводим переход из начального состояния $H_2 + 1/2O_2$ в конечное $H_2O_{(г)}$ по следующему пути:

Распад H_2 на $2H$ ($\Delta_D H^0_{298(1)}$),

Распад $1/2O_2$ на O ($1/2\Delta_D H^0_{298(2)}$),

Соединение $2H$ и O в $H_2O_{(г)}$ ($\Delta_r H^0_{298(4)}$)

Тогда можно записать

$$\Delta_r H^0_{298(1)} = \Delta_D H^0_{298(1)} + 1/2\Delta_D H^0_{298(2)} + \Delta_r H^0_{298(4)}$$

В этом уравнении неизвестно только $\Delta_r H^0_{298(4)}$, которое легко находится

$$\Delta_r H^0_{298(4)} = -242 - 436 - 249 = -927 \text{ кДж/моль}$$

Используя закон Гесса для расчёта энтальпий разных реакций, необходимо учитывать два положения:

- 1) Количество химических элементов сохраняется в ходе реакции,
- 2) Тепловой эффект реакции легко рассчитать, если провести мысленно реакции с реагентами и продуктами до простых веществ.

Изобразим схему такого расчёта на диаграмме рис.1.1. В общем случае можно провести мысленно реакции не до простых веществ, а для любых одинаковых продуктов (атомы в газовой фазе, продукты сгорания и т. д.)

Из рис 1.1. наглядно следует важнейшее следствие из закона Гесса, которым является формула для расчёта стандартного теплового эффекта реакции по известным стандартным тепловым эффектам образования её участников:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_j \beta_j \cdot \Delta_f H_{298,j}^0 - \sum_i \alpha_i \cdot \Delta_f H_{298,i}^0, \quad (1.10)$$

продукты реагенты

. Размерность величины $\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль, а сама величина зависит от стехиометрических коэффициентов. Реакцию надо записывать так, чтобы один из стехиометрических коэффициентов реагентов или продуктов был равен единице.

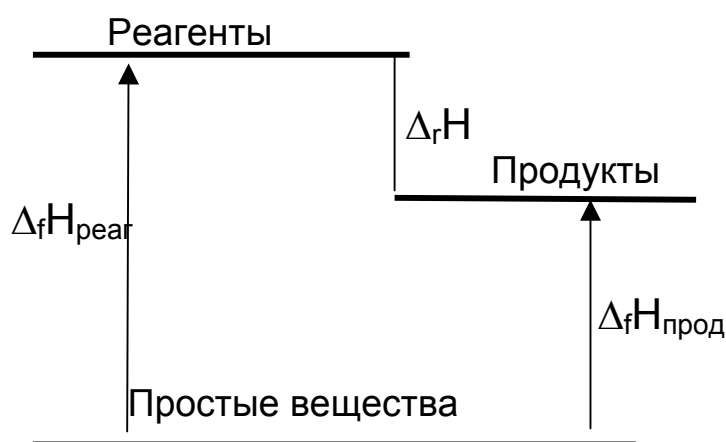


Рис. 1.1. К расчёту энтальпии реакции из энтальпий образования её участников.

1.8 Энергия связи атомов в молекуле.

Энергией связи атомов (частиц) D_0 в молекуле называют минимальную энергию, необходимую для разрыва связи при 0 К и удаления образовавшихся атомов (частиц) на бесконечно большое расстояние друг от друга.

На таком удалении энергия взаимодействия этих частиц равна 0. Энергия связи D_0 сугубо положительная величина и отсчитывается от нулевого колебательного уровня, а не от дна потенциальной кривой (см. рис.1.2.)

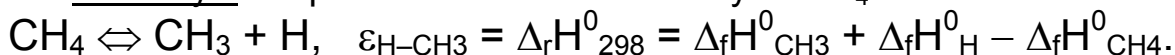
Различают истинную и среднюю энергии связи. Они могут сильно отличаться друг от друга. Например, энергия связи C–H в различных молекулах может меняться от 315 до 525 кДж/моль. Средняя энергия этой связи в справочниках 414 кДж/моль.

Стандартной энергией разрыва связи $\Delta_D H^0_{298}$ называется изменение энтальпии при химической реакции, в которой происходит разрыв одного моля данных связей.

При этом принимается, что исходное вещество и продукты находятся в своих стандартных состояниях гипотетического идеального газа при давлении 1атм. и температуре 25 °С.

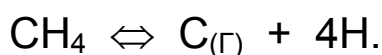
Пример.

1) Найти истинную энергию связи C–H в молекуле CH₄



$$\varepsilon_{\text{H-CH}_3} = 142 + 218 - (-75,0) = 435 \text{ кДж/моль}.$$

2) Найти среднюю энергию связи C–H в молекуле CH₄



$$\bar{\varepsilon}_{\text{C-H}} = \frac{\Delta_r H^0_{298}}{4} = \frac{\Delta_f H^0_{\text{C}_{(z)}} + 4 \cdot \Delta_f H^0_{\text{H}} - \Delta_f H^0_{\text{CH}_4}}{4}.$$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{C-H}} = \frac{717 + 4 \cdot 218 - (-75,0)}{4} = 416 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Расчёт $\Delta_r H^0$ основан на предположении аддитивности теплот образования отдельных связей. Сначала рассчитывается $\Delta_f H^0$ исходных веществ и продуктов реакции, а потом по следствию из закона Гесса – тепловой эффект реакции.

Синтез соединения из простых веществ можно отождествить с процессом последовательного перевода их в одноатомные газы и образования из этих атомов соединения. Первый этап связан с затратой энергии на разрыв связей, а второй – с выделением энергии образования новых связей. Поэтому стандартная энтальпия образования газообразного вещества

$$\Delta_f H^0_{298} = \left[\sum_{\text{исх}} (n_i \Delta_D H^0_{298,i}) + \sum_j s_j \Delta_s H^0_{298,j} \right] - \sum_{\text{прод}} m_i \Delta_D H^0_{298,i}, \quad (1.11)$$

где n_i и m_i – число связей данного типа в исходных веществах и продуктах, s_j стехиометрические коэффициенты при твёрдых элементах, $\Delta_s H^0_{298}$ – энтальпия сублимации твёрдого элемента.

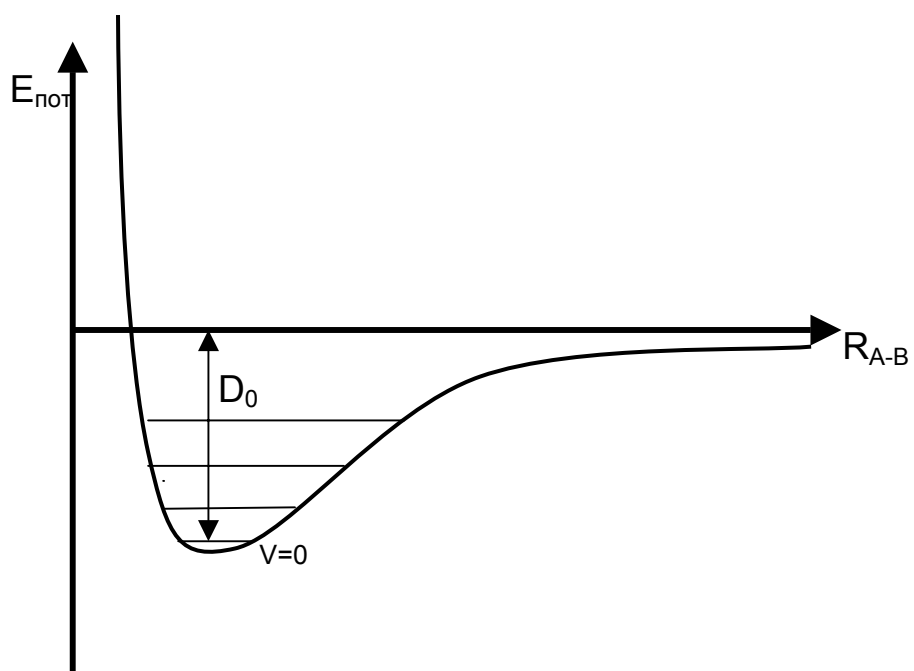


Рис. 1.2. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия $E_{\text{пот}}$ в двухатомной молекуле АВ от расстояния между А и В.

При знании энергий связей в молекулах - участниках реакции можно рассчитать тепловой эффект реакции по формуле

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{реагенты}} n_i \cdot \Delta_D H_i^0 - \sum_{\text{продукты}} m_j \cdot \Delta_D H_j^0, \quad (1.12)$$

Но в сложных молекулах часто мы можем знать только значения средних энергий связей, и поэтому расчёт по формулам (1.11) и (1.12) можно принимать только как оценочный.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. Обратимые, необратимые и самопроизвольные процессы.

Дадим ещё одно определение обратимого процесса, хотя оно и не является общим. Обратимым называется процесс, который можно в любой момент времени заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-нибудь независимую переменную на бесконечно малую величину. Обратимый процесс часто определяют как ряд последовательных состояний равновесия. Такие процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но никогда нельзя достигнуть. Чтобы провести конечный процесс обратимо нужно бесконечно большое время.

В качестве примера рассмотрим изотермическое расширение газа, обратимое и необратимое. Начальные параметры газа P_1, V_1, T_1 . Расширение идёт до состояния 2 с параметрами P_2, V_2, T_1 . Предположим, что P_2 равно давлению окружающей среды P_0 .

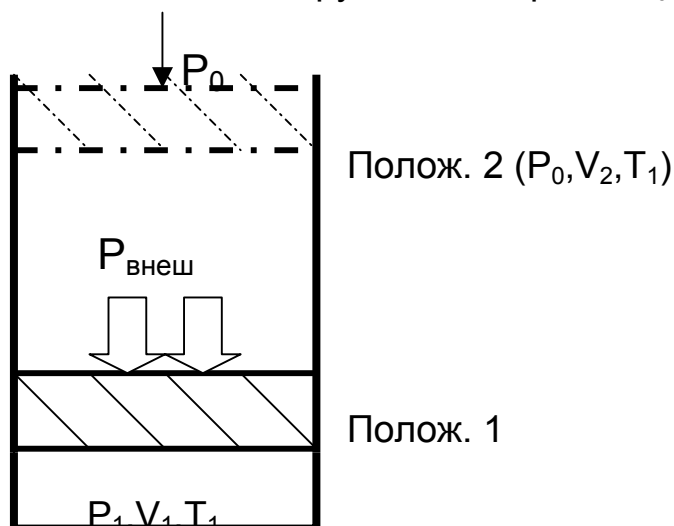


Рис. 2.1. Изотермическое расширение идеального газа от давления P_1 до давления окружающей среды P_0 .

Обратимое расширение.

Расширение идёт таким образом, что внешнее давление меняется от $P_1 - dP$ до $P_2 = P_0$ и в любой момент времени $P_{\text{внеш}} = P_{\text{внутр}} - dP$. Тогда

$$\delta A_{\text{обр}} = -PdV \quad \text{и} \quad A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

В каждой точке газ под поршнем находится при равновесном давлении (с точностью до бесконечно малой величины).

Необратимое расширение

Внешнее давление постоянно и равно P_0 . Газ совершает работу против постоянного давления P_0 и его работа равна

$$A_{\text{необр}} = P_0 \cdot (V_2 - V_1)$$

Из графика на рис.2.2. видно, что $A_{\text{обр}} > A_{\text{необр}}$. При обратимых процессах система может совершить максимальную работу.

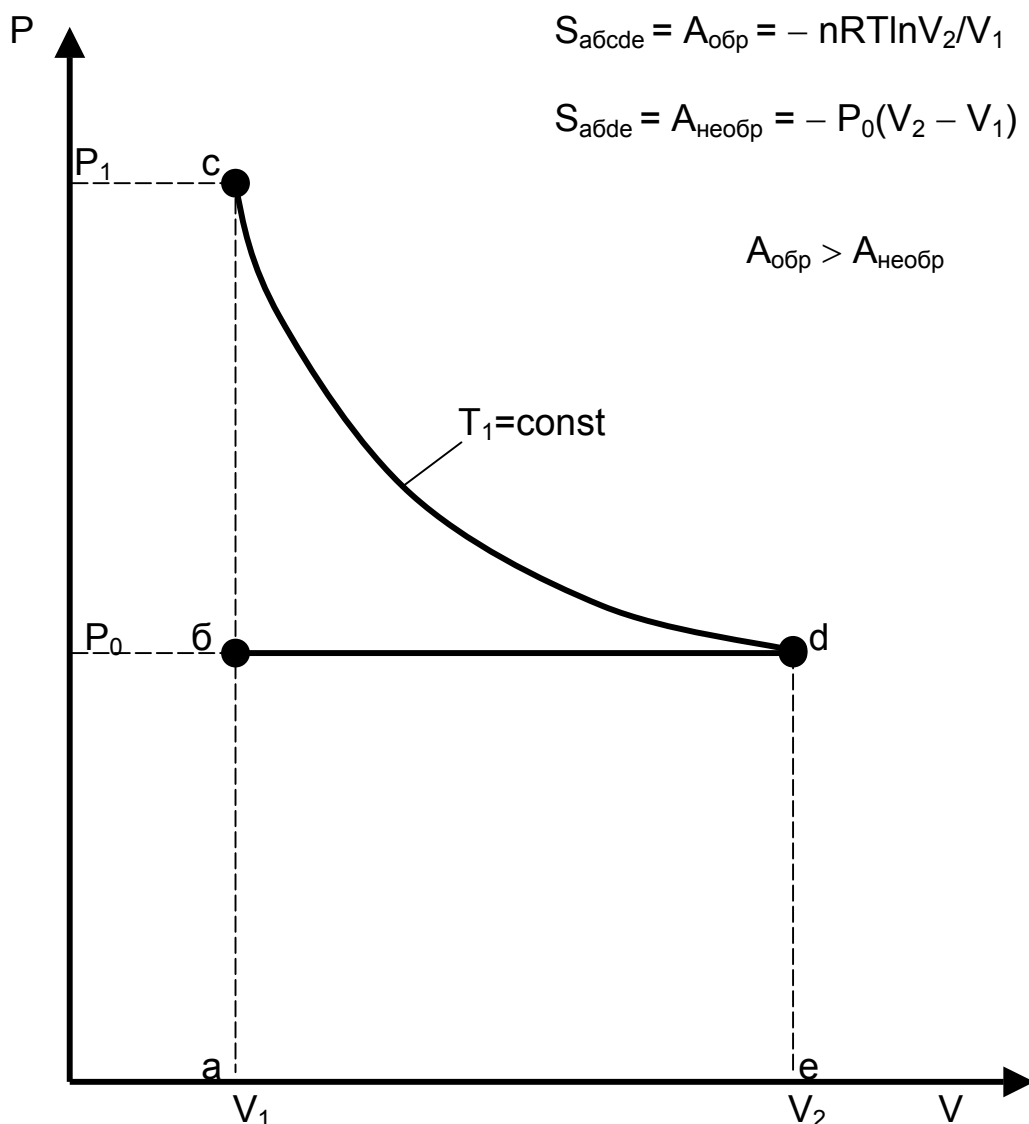


Рис. 2.2. Работа системы при обратимом изотермическом и необратимом расширении идеального газа

Если в системе идёт процесс без какого-либо внешнего воздействия, без материального и энергетического насилия над системой, то он называется самопроизвольным (спонтанным).

Например, идёт химическая реакция до равновесия, перенос тепла от горячего к холодному телу системы и т. д. Для любого самопроизвольного процесса можно сконструировать механизм, с помощью которого можно получить полезную работу. К процессам обратным по отношению к самопроизвольным применяется термин – не самопроизвольные процессы. Чтобы вызвать такие процессы в системе, нужно подвести энергию извне.

2.2. II закон термодинамики.

II закон термодинамики устанавливает направление такого самопроизвольного процесса, используя понятие энтропии. Покажем существование функции состояния – энтропии, используя первый закон термодинамики. Для обратимого равновесного процесса

$$\delta Q_{обр} = dU + \delta A, \quad (2.1)$$

где $\delta Q_{обр}$ – тепло, полученное системой в обратимом процессе, $\delta A = PdV$ – система совершает работу расширения против внешнего давления P . В обратимом процессе внешнее давление отличается от внутреннего на бесконечно малую величину. В частном случае, когда система представляет собой 1 моль идеального газа

$$P = RT/V, \text{ а } dU = C_V \cdot dT$$

Подставив эти значения в (2.1) и разделив всё на T , получим

$$\delta Q_{обр}/T = C_V \cdot d\ln T + R d\ln V. \quad (2.2)$$

Из (2.2) видно $\delta Q_{обр}/T = dS$ полный дифференциал, а S – однозначная функция состояния для любого произвольно выбранного вещества, изменение которой в обратимом процессе определяется так:

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (2.3)$$

Тогда **второй закон термодинамики**, как постулат, утверждает, что для самопроизвольного бесконечно малого процесса дифференциал

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.4)$$

Знак $>$ стоит для необратимых процессов, знак $=$ для обратимых изменений в системе. Равенство (2.4) даёт критерий о возможности протекания химической реакции. Самопроизвольно химическая реакция в закрытой системе может протекать только с ростом энтропии. Это утверждение носит общий характер и относится к любым необратимым процессам. Однако из этого не следует что энтропия данного тела или системы, которые **взаимодействуют с окружением**, в необратимых процессах всегда возрастает. В зависимости от характера взаимодействия энтропия может и возрастет и убывать. Можно, например снизить температуру системы, повысить давление в системе или уменьшить её объём, провести процесс полимеризации. Все эти процессы приводят к снижению энтропии системы. В этих случаях нет никакого противоречия с законом возрастания энтропии в необратимых процессах. Когда происходит взаимодействие системы и окружения закон возрастания энтропии относится ко Вселенной, состоящей из термодинамической системы и окружения. Именно суммарная энтропия должна увеличиваться, а энтропия только системы или только окружения может и убывать.

Для изолированных систем, которые не обмениваются с окружением теплом формула (2.4) принимает вид

$$dS \geq 0, \quad (2.5)$$

что означает – необратимые процессы в изолированных системах сопровождаются ростом энтропии. **В условиях равновесия энтропия изолированной системы максимальна.**

В случае закрытой системы постоянного состава, которая может совершать только работу расширения, можно объединить первый и второй законы термодинамики для обратимых процессов

$$dU = TdS - PdV. \quad (2.6)$$

Это уравнение часто называют фундаментальным уравнением для закрытой системы постоянного состава. Уравнение (2.6) применимо к обратимым изменениям. Но dU – это полный дифференциал и не зависит от пути. Поэтому $dU_{\text{обр}} = dU_{\text{необр}}$. Следовательно, это уравнение справедливо и для необратимых процессов в системе.

Используя (2.6) легко получить результат для изменения энтропии при изотермическом расширении идеального газа от V_1 до V_2 . В этом случае $dU = 0$ и $TdS = PdV$. Правая часть была вычислена в разделе 2.1

$$PdV = nRT \ln V_2/V_1.$$

Тогда

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.7)$$

Без вывода можно записать зависимости энтропии от температуры для идеального газа в процессах V и P = const:

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad \text{при } V = \text{const}, \quad (2.8)$$

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT, \quad \text{при } P = \text{const}. \quad (2.9)$$

Вообще, можно показать, что энтропия возрастает в любом самопроизвольном процессе. Второй закон термодинамики можно сформулировать и так: **в изолированной системе самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии.**

2.3. Условия термодинамического равновесия.

Исследование свойства энтропии даёт важное общее условие равновесия в изолированной системе – условие максимума энтропии. Максимум достигается, когда завершаются односторонние неравновесные процессы и система переходит в равновесное, наиболее вероятное состояние. Равновесие – конечный пункт движения химической системы (индивидуального вещества, смеси невзаимодействующих или химически превращающихся веществ). Для изолированной системы (например, вселенная в целом) $\delta Q = 0$ в любом изменении и уравнение (2.2) примет вид:

$$\Delta S_{\text{из. сист}} \geq 0.$$

Процессы, происходящие в изолированной системе должны быть самопроизвольными. Приведенное неравенство показывает, что эти самопроизвольные процессы должны приводить к увеличению энтропии изолированной системы. Равенство $\Delta S_{\text{из. сист}} = 0$ применимо только тогда, когда изолированная система находится в равновесном состоянии, т.е. каждое изменение в ней термодинамически обратимо.

Рассмотрим систему, находящуюся в тепловом равновесии с её окружением, т.е. $T_{\text{окр}} = T_{\text{сист.}}$. Пусть в системе происходит процесс и в

окружающую среду передаётся количество теплоты $\delta Q_{окр}$. Тогда общее изменение энтропии вселенной равно

$$dS_{вселен.} = dS_{сист} + \delta Q_{окр}/T_{окр} = dS_{сист} + \delta Q_{окр}/T_{сист}.$$

Теплота уходит из системы, поэтому $\delta Q_{окр} = -\delta Q_{сист}$, следовательно,

$$dS_{вселен} = dS_{сист} - \delta Q_{сист}/T_{сист}.$$

Но $dS_{вселен}$ положительно для любого спонтанного процесса и равно нулю при равновесии. Поэтому

$$dS_{сист} - \delta Q_{сист}/T_{сист} \geq 0. \quad (2.10)$$

Это неравенство выражает критерий для возможности самопроизвольного изменения только через свойства системы. Индекс, обозначающий систему, можно в дальнейшем опустить.

Рассмотрим случай отвода теплоты от системы при постоянном объёме. Тогда δQ_V можно отождествить с dU . Из уравнения (2.10) получим

$$dS - dU/T \geq 0 \text{ или } TdS \geq dU \quad (V = \text{const}) \quad (2.11)$$

Все символы в (2.11) относятся к системе.

Если от системы отводится теплота при постоянном давлении, то $\delta Q_P = dH$. Тогда

$$dS - dH/T \geq 0 \text{ или } TdS \geq dH \quad (P = \text{const}) \quad (2.12)$$

Выражения (2.11) и (2.12) можно упростить, если ввести две новые термодинамические функции: *свободную энергию Гиббса* – G и *свободную энергию Гельмгольца* – F . Они определяются следующим образом:

$$G = H - TS, \quad (2.13)$$

$$F = U - TS. \quad (2.14)$$

Все символы относятся к системе. Изменяя состояние системы при постоянной температуре, (2.13) и (2.14) можно записать в таком виде:

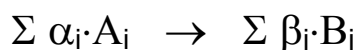
$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS & (T = \text{const}), \\ dF &= dU - TdS & (T = \text{const}). \end{aligned}$$

В эти выражения введём критерии самопроизвольного процесса при $P = \text{const}$ ($dH \leq TdS$) и $V = \text{const}$ ($dU \leq TdS$). Получим

$$dG \leq 0 \quad (P \text{ и } T = \text{const}), \quad (2.15)$$

$$dF \leq 0 \quad (V \text{ и } T = \text{const}). \quad (2.16)$$

Эти неравенства представляют собой наиболее важные выводы термодинамики для химических процессов. Самопроизвольные процессы в закрытой системе могут идти только с убылью G или F . Если надо узнать, пойдёт ли реакция в данном направлении при постоянных P и T , необходимо определить величину ΔG . В начальный момент времени в системе содержится $\sum n_i$ молей реагентов A_i и $\sum m_j$ молей продуктов реакции B_j . Для определения направления реакции



необходимо найти разность

$$\Delta G = \sum m_j G_j - \sum n_i G_i.$$

Если ΔG отрицательна, то реакция имеет тенденцию самопроизвольно происходить в направлении от реагентов к продуктам. Если ΔG положительно, то указанная выше реакция не пойдёт самопроизвольно, но обратная реакция может быть спонтанной.

Изменения введённых термодинамических функций в обратимых процессах имеют ещё один важный смысл. Рассмотрим обратимое изменение системы при $P, T = \text{const}$. К системе подводится количество тепла $\delta Q_{\text{обр}}$ и система совершает работу $-\delta A_{\text{обр}}$. В этом случае

$$dH = \delta Q_{\text{обр}} - \delta A_{\text{обр}} + d(PV).$$

Используя определение функции Гиббса, получим

$$dG = \delta Q_{\text{обр}} - \delta A_{\text{обр}} + PdV - TdS = -\delta A_{\text{обр}} + PdV.$$

В этой формуле $-\delta A_{\text{обр}}$ - максимальная работа системы, включающая работу расширения ($-PdV$). Очевидно, что максимальная полезная работа системы равна $-\delta A'_{\text{макс}} = -\delta A_{\text{обр}} - (-PdV)$

В окончательно получим

$$dG = -\delta A'_{\text{макс}}, \quad (P = \text{const}, T = \text{const}) \quad (2.17)$$

$$\Delta G = -A'_{\text{макс}}.$$

Это значит что при постоянных давлении и температуре изменение функции Гиббса соответствует максимальной полезной работе, которую можно получить от системы. Аналогичный результат получается для функции F при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$. В связи со сказанным часто функции Гиббса и Гельмгольца называют потенциалами. Их убыль связана с производством максимальной работы.

Целесообразно подчеркнуть важный момент в отношении закрытых систем, находящихся в условиях обмена энергией с окружением. В этих системах самопроизвольные процессы могут происходить как с уменьшением, так и с ростом внутренней энергии. Тогда $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ может быть меньше нуля и при уменьшении и при увеличении энтропии ($\Delta S < 0$ или $\Delta S > 0$), лишь бы эти изменения компенсировались соответствующим изменением внутренней энергии. Очевидно, что в факте самопроизвольного протекания процессов с уменьшением энтропии нет противоречия с вытекающим из II начала термодинамики принципом возрастания энтропии в самопроизвольном процессе, если он идёт в изолированной системе, т.е. при $U = \text{const}$.

2.4. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.

Перепишем фундаментальное уравнение термодинамики (2.6) для закрытых систем, в которых не идут химические реакции

$$dU = TdS - PdV.$$

В это уравнение входят пять переменных U, S, T, P, V . Три величины P, T, V можно измерить. Изменение внутренней энергии ΔU можно измерить при условии постоянства объёма. Энтропия S не может быть непосредственно измерена, но может быть рассчитана, если известны остальные величины. Параметры P, V и T связаны между собой **термическим уравнением состояния** вида

$$\psi(P, V, T) = 0,$$

поэтому можно выбрать только два независимых параметра. Внутренняя энергия может быть выражена через термические параметры с помощью **калорического уравнения состояния** вида

$$U = U(V, T).$$

Оба уравнения состояния системы выбираются на основании экспериментальных данных или теоретических представлений.

Независимыми параметрами могут быть любые два из перечисленных пяти переменных, поэтому возможно записать целый ряд термодинамических функций состояния двух независимых переменных: $U(V,T)$, $U(P,T)$, $U(S,V)$, $S(U,V)$, $V(P,T)$, $V(S,U)$ и т.д.

В термодинамике чаще применяют для описания системы **характеристические функции**.

Функция состояния системы двух независимых параметров называется характеристической, если посредством этой функции и её производных по этим параметрам могут быть выражены все термодинамические свойства системы.

Например, функция $U(S,V)$ – характеристическая. S и V являются независимыми параметрами, а P и T определяются на основе уравнения (2.6):

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

А величина энтальпии определится из соотношения

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

Можно легко убедиться, что такие функции, как $S(U,V)$ и $V(S,U)$ также являются характеристическими. Можно записать ещё целый ряд характеристических функций, но обычно в термодинамике чаще всего используются четыре:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), \\ H &= U + PV, \\ F &= U - TS, \\ G &= H - TS. \end{aligned} \tag{2.18}$$

Используя формулы (2.6) и (2.18) запишем дифференциалы этих функций и определим **стандартные переменные** соответствующих характеристических функций:

Энтальпия H .

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

Характеристическая функция $H(S,P)$.

Свободная энергия Гельмгольца F .

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV.$$

Характеристическая функция $F(T,V)$.

Свободная энергия Гиббса G .

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

Характеристическая функция $G(T,P)$.

Функции $U(S,V)$, $H(S,P)$, $F(T,V)$, $G(T,P)$ называют также термодинамическими потенциалами. Дадим определение термодинамического потенциала.

Термодинамическим потенциалом называется характеристическая функция, убыль которой в обратимом процессе, идущем при постоянстве значений соответствующей пары параметров, равна максимальной полезной работе.

Термодинамические потенциалы стремятся к минимуму при движении системы к равновесию. Перепишем компактно выражения дифференциалов четырёх термодинамических потенциалов:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV, \\dH &= TdS + VdP, \\dF &= -SdT - PdV, \\dG &= -SdT + VdP.\end{aligned}\tag{2.19}$$

Формулы (2.19) составляют основу для получения термодинамических соотношений, которые связывают термодинамические величины друг с другом и с экспериментально определяемыми параметрами. Такие соотношения можно получать различными способами. Например, имеется выражение для полного дифференциала вида

$$d\Phi = A(X,Y)dX + B(X,Y)dY,$$

тогда справедливы следующие уравнения:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Y &= A(X,Y), & \left(\frac{\partial \Phi}{\partial Y}\right)_X &= B(X,Y), \\ \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X &= \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y.\end{aligned}\tag{2.20}$$

Используя (2.20) и (2.19) можно получить целый ряд полезных соотношений между термодинамическими величинами. Предлагаю проделать это Вам самостоятельно.

Энтропию обычно рассматривают как функцию переменных P, T ; P, V или T, V . Записав выражение для полного дифференциала, находят соотношения между энтропией и экспериментально определяемыми параметрами системы.

2.5 Химический потенциал.

Если в систему будет добавляться или из неё будет отводиться какое-либо вещество, а также в случае постоянства числа частиц но изменения их химической природы, то очевидно, что даже при постоянных параметрах P, V, T термодинамические потенциалы системы будут изменяться. **Системы, в которых не только осуществляется обмен энергией с окружением, но и может меняться число частиц, называются открытыми.** Равновесие таких систем наиболее компактно описывается с использованием химического потенциала. Это понятие в 1875 году ввёл Гиббс.

Гиббс Джозайя Вилард (1839 – 1908 г). Американский физик – теоретик. Образование получил в Йельском университете. С 1871г. профессор математической физики того же университета, где работал до конца жизни.

Добавим в систему малое количество вещества «i». Система содержит разные вещества и настолько велика, что эта добавка не изменяет ни объём, ни температуру, ни концентрации. Тогда прирост внутренней энергии системы будет равен $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i$, где

$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$ – изменение внутренней энергии при введении одного моля

вещества «i» при постоянстве всех остальных компонент «j», а dn_i – количество молей добавленного вещества. Таким образом, для систем, масса которых может меняться, общее выражение для изменения внутренней энергии при совершении только работы расширения имеет вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i, \quad (2.21)$$

где суммирование проводится по всем видам добавляемых веществ. Из (2.21) видно также, что $\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i$ представляет

собой изменение внутренней энергии за счёт изменения количества вещества при S и $V = \text{const}$. Используя выражение (2.21), можно получить аналогичные формулы для изменений H , F и G :

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \cdot dn_i, \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i. \end{aligned} \quad (2.22)$$

В (2.21) и (2.22) третьи члены в правых частях равны друг другу. Покажем это на примере (2.21) и выражения для dH в (2.22). Прибавим и вычтем $V \cdot dP$ в (2.21)

$$dU = TdS - PdV + VdP - VdP + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i,$$

далее преобразуя выражение, получим

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i.$$

Сравнивая полученное выражение с первой формулой в (2.22), можно сделать заключение о равенстве сумм. Аналогичным путём можно показать, что

$$\begin{aligned} \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \cdot dn_i = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i = \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i. \end{aligned}$$

Если предположить, что изменение всех компонент «j» равны нулю, кроме вещества «i», то тогда справедливы равенства

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \cdot dn_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i. \end{aligned}$$

Из этих равенств следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i, \quad (2.23)$$

где μ_j – условие постоянства концентраций всех веществ «j» кроме вещества «i». Величина μ_i получила названия **химического потенциала**.

Теперь фундаментальные уравнения термодинамики для обратимых и необратимых процессов в открытых системах можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Все определения химического потенциала (2.23) эквивалентны. Однако в химической термодинамике обычно используют определение

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (2.25)$$

поскольку процессы, связанные с изменением состава изучаются чаще всего при P и $T = \text{const}$ и эти параметры являются стандартными для характеристической функции G . При бесконечно малом изменении состава системы в случае P и $T = \text{const}$ из последнего выражения в (2.24) имеем

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i. \quad (2.26)$$

Если состав системы не меняется, то $\mu_i = \text{const}$ и интегральная форма уравнения (2.26) принимает вид

$$G_{T,P} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_i n_i. \quad (2.27)$$

Константа интегрирования в (2.27) равна нулю, так как при $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i = 0$ величина $G_{T,P} = 0$. Из уравнения (2.27) следует, что величина $\mu_i n_i$ характеризует вклад, который вносит каждое из веществ в суммарный термодинамический потенциал системы. Следует отметить, что в общем случае $\mu_i \neq G_{i,m}$, где $G_{i,m}$ – термодинамический потенциал одного моля чистого компонента. Равенство $\mu_i = G_{i,m}$ может выполняться только в некоторых частных случаях (разные фазы одного вещества, смеси идеальных газов). В общем случае значение химического потенциала μ_i зависит от состава системы, что связано с существованием взаимодействия между молекулами веществ, образующих систему. Химический потенциал характеризует систему независимо от того, идут в ней химические превращения или нет.

2.6. Зависимость термодинамических потенциалов F и G от температуры.

Зная зависимость F и G от давления и температуры, можно характеризовать величину максимальной полезной работы в разных условиях и рассчитывать химическое равновесие при разных параметрах. Рассмотрим зависимости F и G от температуры.

Из соотношений (2.19) при условии $P = \text{const}$ можно получить

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (2.29)$$

Аналогичное соотношение при $V = \text{const}$ получим для F

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (2.30)$$

Напомним определение этих потенциалов, заданное формулами (2.13) и (2.14)

$$\begin{aligned} G &= H - TS, \\ F &= U - TS, \end{aligned}$$

и подставим в эти выражения вместо S её значение из (2.29) и (2.30). Тогда получим

$$G = H + T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad (2.31)$$

$$F = U + T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (2.32)$$

Очевидно, что если система переходит из состояния "1" <реагенты> в состояние "2" <продукты>, то (2.31) и (2.32) можно записать для изменений соответствующих потенциалов:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_P, \quad (2.33)$$

$$\Delta_r F = \Delta_r U + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial T}\right)_V. \quad (2.34)$$

Уравнения (2.31) – (2.34) были получены независимо Гиббсом и Гельмгольцем и известны под названием **"уравнения Гиббса-Гельмгольца"**. Уравнения позволяют получить зависимость G и F от температуры, а также такую же зависимость для максимальной полезной работы. Преобразуем уравнение (2.33) в более явную и удобную форму. Сделаем перегруппировку и разделим обе части уравнения на T^2 :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta_r G}{T^2} = - \frac{\Delta_r H}{T^2},$$

или

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H}{T^2}. \quad (2.35)$$

Проведем аналогичные преобразования для свободной энергии Гельмгольца, получим

$$\left[\frac{\partial \frac{\Delta_r F}{T}}{\partial T} \right]_V = - \frac{\Delta_r U}{T^2}. \quad (2.36)$$

Отметим, что эти уравнения справедливы для любых реальных и идеальных систем. Величины $\Delta_r G$ рассчитываются на основе табулированных значений стандартных потенциалов образования реагентов $\Delta_r G_{298}^0$ из простых веществ. Стандартные потенциалы образования простых веществ в наиболее распространенных и устойчивых формах приняты равными нулю. Все следствия из закона Гесса применимы и к расчётам стандартных потенциалов реакций. Например, для реакции (1.1) имеем

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_j \beta_j \cdot \Delta_f G_{298,j}^0 - \sum_i \alpha_i \cdot \Delta_f G_{298,i}^0. \quad (2.37)$$

где β_j , α_i — стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных веществ соответственно.

2.7. Зависимость термодинамического потенциала G от давления.

Рассмотрим зависимость термодинамических потенциалов от давления на примере потенциала Гиббса G, т.к. эта функция в химической термодинамике используется значительно чаще, чем потенциал Гельмгольца F. Причины этого обсуждались на предыдущей лекции.

Чтобы определить зависимость потенциала Гиббса от давления, запишем

$$dG = VdP - SdT, \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V. \quad (2.38)$$

В интегральной форме для изотермического перехода из состояния 1 в состояние 2 получим

$$G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP. \quad (2.39)$$

1. Твёрдые тела и жидкости. Объём твёрдого тела и жидкости слабо зависит от давления. До очень высоких давлений их можно считать несжимаемыми. Тогда

$$G_2 - G_1 = (P_2 - P_1)V,$$

а учитывая малость молярных объёмов жидкости и твёрдого тела, можно считать $G_2 \cong G_1$. С хорошим приближением можно принимать потенциал Гиббса независимым от давления.

2. Идеальный газ. Для идеального газа молярный объём $V = RT/P$ и тогда

$$G_2 - G_1 = RT \cdot \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Если за P_1 выбрать стандартное давление 1 атм, тогда $G_1 = G^0$ и для идеального газа

$$G = G^0 + RT \ln P \quad (2.40)$$

Надо помнить, что давление под знаком логарифма должно быть выражено в атмосферах.

3. Реальный газ. Для реального газа можно найти зависимость G от давления, если подставить вместо V его выражение из уравнения состояния такого реального газа. Но в химической термодинамике для учёта отклонений от идеальности используют своеобразный метод, в

котором давление P заменяют другой величиной f , зависящей от давления и называемой летучестью. Летучесть f определяется соотношением

$$dG_T = RT \cdot d \ln f \quad (2.41)$$

Для идеального газа имели $dG_T = RT \cdot d \ln P$, т.е. формально вместо P подставили f . Выясним физический смысл такого определения летучести.

$$\text{Для реального газа} \quad G_{\text{реальн}} = G^0 + RT \cdot \ln f,$$

$$\text{Для идеального газа} \quad G_{\text{ид}} = G^0 + RT \cdot \ln P.$$

В этих соотношениях G^0 и G^0 характеризуют значения термодинамических потенциалов при $f = 1$ и $P = 1$ атм. В общем случае $G^0 \neq G^0$. Но можно выбрать единичное давление столь малое, что $G^0 = G^0$. В этом случае при некотором давлении P летучесть будет равна f . Вычтем из $G_{\text{реальн}}$ величину $G_{\text{ид}}$, получим

$$G_{\text{реальн}} - G_{\text{ид}} = RT \cdot \ln f/P = RT \cdot \ln \gamma,$$

где $\gamma = f/P$ – коэффициент активности, показывающий насколько различаются давление и летучесть. Разность термодинамических потенциалов характеризует работу, которую надо затратить против сил межмолекулярного взаимодействия, чтобы превратить реальный газ в идеальный.

Для того, чтобы использовать (2.41) для определения ΔG_T , нужно иметь метод определения значений f при любых значениях P . Интегрируя (2.41), получим

$$(G_2 - G_1)_T = RT \cdot \ln f_2/f_1.$$

Для определения f должно быть задано какое-то стандартное состояние, в котором летучесть принимается за единицу. Но можно поступить следующим образом. Примем, что для идеального газа летучесть и давление – совпадающие величины, т.е. $f/P = 1$. Для реального газа отклонения от идеальности убывают при $P \rightarrow 0$. В состоянии сильного разрежения любой газ становится идеальным и для любого газа $f/P \rightarrow 1$ при $P \rightarrow 0$.

Для вычисления летучести обычно используется соотношение

$$(G_2 - G_1)_T = RT \ln f_2/f_1 = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (2.42)$$

и уравнение состояния реального газа $\psi(P, V, T) = 0$. Уравнение состояния может быть теоретическим (уравнение Ван-дер-Ваальса) или эмпирическим.

Рассмотрим метод расчёта, в котором вводят величину остаточного объёма

$$\alpha = RT/P - V = V_{ud} - V.$$

Выразив объём реального газа, как $V = RT/P - \alpha$ и подставив его в формулу (2.42), получим

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} - \int_{P_1}^{P_2} \alpha \cdot dP.$$

Если за исходное состояние "1" выбрать состояние сильного разряжения, для которого $f_1 = P_1$, то предыдущее соотношение принимает вид

$$RT \ln f_2 = RT \ln P_2 - \int_{P_1}^{P_2} \alpha \cdot dP, \quad (2.43)$$

и его можно использовать для вычисления f_2 . При этом значение интеграла находится путём графического интегрирования экспериментальной зависимости $[\alpha(P)]_T$. Таким образом для идеального газа зависимость $G_{(P)}$ описывается весьма простым соотношением (2.40). Для неидеальных газов $G_{(P)}$ определяется эмпирическим методом по экспериментальным зависимостям $[V_{(P)}]_T$ через летучести.

2.8. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Теория соответственных состояний. Вычисление летучести.

Для реальных газов уравнение состояния $\psi(P, V, T) = 0$ в общем виде записывается так

$$PV = RT[1 + B_{(T)}/V + C_{(T)}/V^2 + \dots], \quad (2.44)$$

где V – мольный объём газа; $B_{(T)}$, $C_{(T)}$, ... - второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты. Само уравнение (2.44) называется **вириальным уравнением состояния** (Каммерлинг – Онесс). Принципиально можно теоретически рассчитать вириальные коэффициенты с той или иной степенью точности. Но это довольно сложная проблема, которая в конце курса ещё будет затронута. Вычислив $B_{(T)}$, $C_{(T)}$, ... , получим уравнение состояния для конкретного газа.

Лучше было бы получить уравнение состояния, которое описывало поведение всех реальных газов, несмотря на потери в точности. Впервые эту задачу решил голландский физик Ван-дер-Ваальс в своей диссертации "Непрерывность газообразного и жидкого состояния" (1873 г.). Такое уравнение состояния должно учитывать взаимодействие молекул, т.е. силы притяжения и отталкивания между молекулами. Простые и не очень строгие рассуждения привели к уравнению вида

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.45)$$

Уравнение (2.45) называется **уравнением состояния Ван-дер-Ваальса**. Вывод сделан на основе качественных рассуждений о молекулярном объёме " b " и межмолекулярных силах притяжения, величина которых пропорциональна квадрату плотности газа. Но в этом и сила этого подхода. Не надо точно знать, что происходит между молекулами. К величинам " a " и " b " можно относиться как к подгоночным параметрам. А сходство реальных изотерм в P, V – диаграмме с изотермами Ван-дер-Ваальса говорит о силе этого уравнения (рис.2.3).

В критической точке

$$\frac{dP}{dV} = 0, \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0.$$

Решая эти уравнения, можно выразить критические параметры через постоянные Ван-дер-Ваальса " a " и " b ":

$$V_K = 3b; \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}; \quad P_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.46)$$

Из уравнений (2.46) следует, что фактор (коэффициент) сжимаемости

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

в критической точке согласно уравнению Ван-дер-Ваальса одинаков для всех веществ и равен

$$Z_K = \frac{P_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8} = 0,375.$$

Величина фактора сжимаемости в критической точке некоторых реальных газов приведена в таблице 2.1. Как правило эти величины меньше 0,375 и отклонения возрастают для полярных молекул.

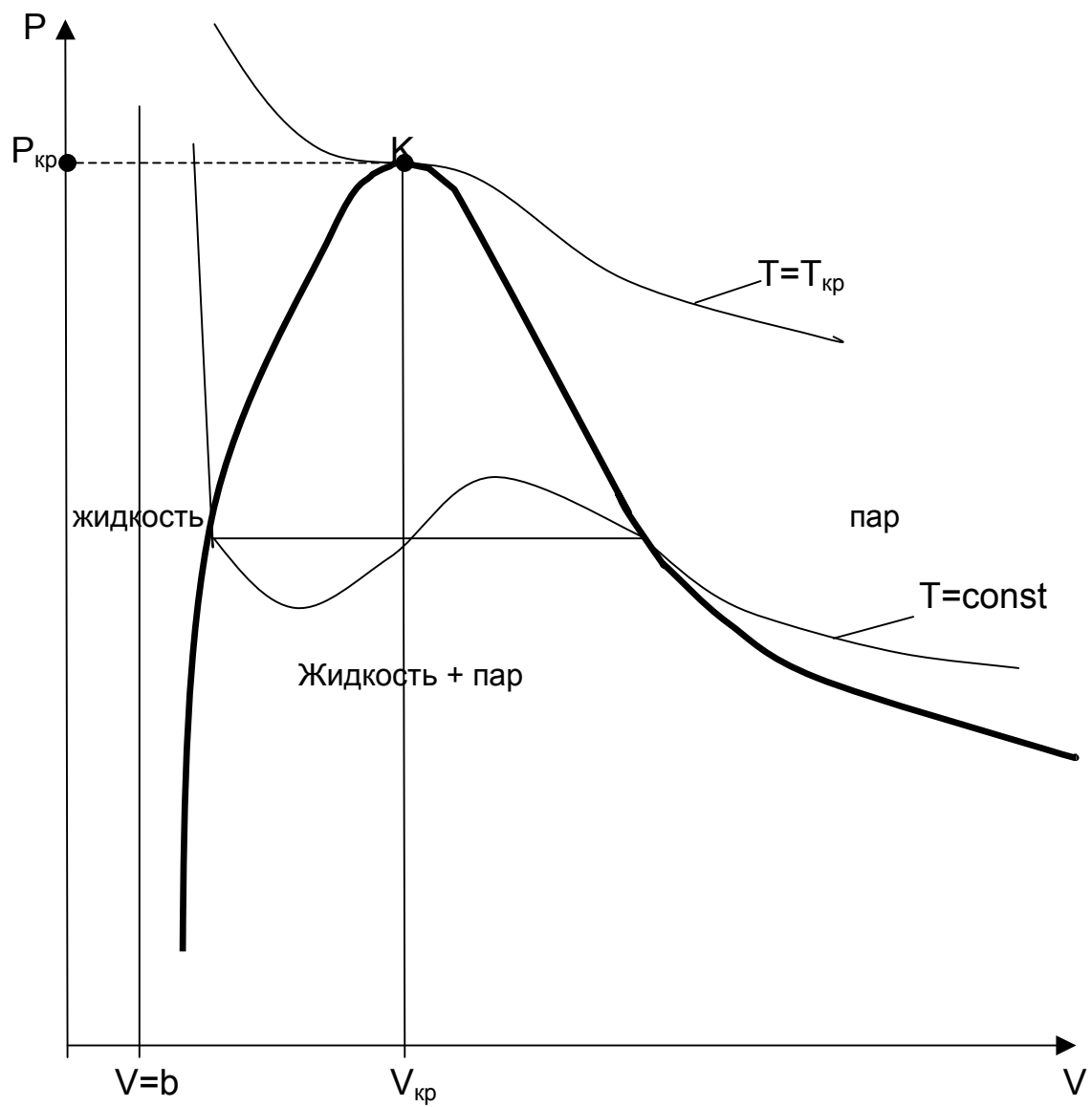


Рис. 2.3. Кривая насыщения и изотермы Ван-дер-Ваальса в P-V диаграмме.

Таблица 2.1. Значения критического фактора сжимаемости Z_K реальных газов.

Вещество	Z_K
He	0,306
H ₂	0,305
N ₂	0,291
Cl ₂	0,276
CO ₂	0,275
H ₂ O	0,227
CH ₄	0,289

Ван-дер-Ваальс предложил также ввести приведённые переменные газа:

$\pi = P / P_K$ – приведённое давление;

$\tau = T / T_K$ – приведённая температура;

$\varphi = V / V_K$ – приведённый объём.

Была надежда на то, что при одинаковых приведённых температурах и объёмах различные реальные газы будут оказывать одинаковое приведённое давление. Обратимся к уравнению (2.45). Если в него вместо P подставить $\pi \cdot P_K$, вместо T – $\tau \cdot T_K$, вместо V – $\varphi \cdot V_K$, и выразить значения критических параметров из уравнений (2.46) то получим

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi-1} - \frac{3}{\varphi^2}. \quad (2.47)$$

Это уравнение имеет ту же форму, но константы " a " и " b ", характеризующие тот или иной газ, в нём исчезли. Таким образом, уравнение (2.47) справедливо для всех реальных газов, подчиняющихся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Теория соответственных состояний, как часть теории термодинамического подобия, построена на этом уравнении. Термодинамические свойства веществ в соответственных состояниях одинаковы. Это утверждение теории является мощным инструментом для предсказаний неизвестных свойств.

Разберём пример с летучестью.

Запишем уравнение (2.43) при $P \rightarrow 0$

$$RT \ln \frac{f_2}{P_2} = - \int_0^{P_2} \alpha \cdot dP,$$

где $\alpha = V_{уд} - V_{реальн}$, $V_{уд} = RT/P$, $V_{реальн} = RTZ/P$ (Z – коэффициент сжимаемости). Учитывая приведённые соотношения, можно записать

$$\alpha = \frac{RTZ}{P} - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(Z-1),$$

и тогда

$$RT \ln \frac{f_2}{P_2} = \int_0^{P_2} \frac{RT}{P}(Z-1) dP,$$

и окончательно, опуская индексы, получим

$$f = P \cdot \exp \left(\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \right). \quad (2.48)$$

Величину Z можно найти из теории соответственных состояний по единой диаграмме для всех газов (см. Рис 2.4). А далее можно составить такую же единую диаграмму коэффициента активности $\gamma = f/P$ (Рис. 2.5). Эта диаграмма в виде таблицы имеется в справочниках. Для представлений о масштабе величин приведём значения летучестей азота в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Летучесть азота при 273 К

$$P_K = 33,5 \text{ атм}, T_K = 126,2 \text{ К}, V_K = 89,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$\pi = P/P_K$	P (атм)	$f_{реальн}$ (атм)	$f_{В-д-В}$ (атм)	$\gamma = f_{В-д-В}/P$
0.03	1	0,99955	0,999	0,999
1,49	50	49,06	49,25	0,985
3	100	97,03	96	0,96
8,96	300	301,7	297	0,99
17,9	600	743,4	726	1,21

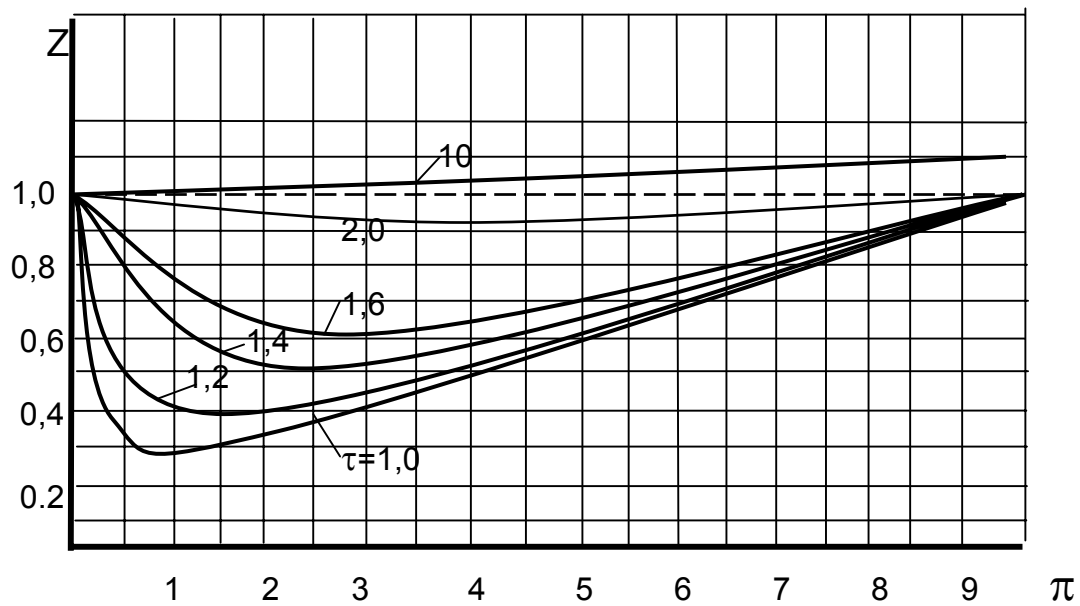


Рис 2.4. Зависимость коэффициента сжимаемости от приведённого давления при разных приведённых температурах для газа с $Z_K = 0,275$.

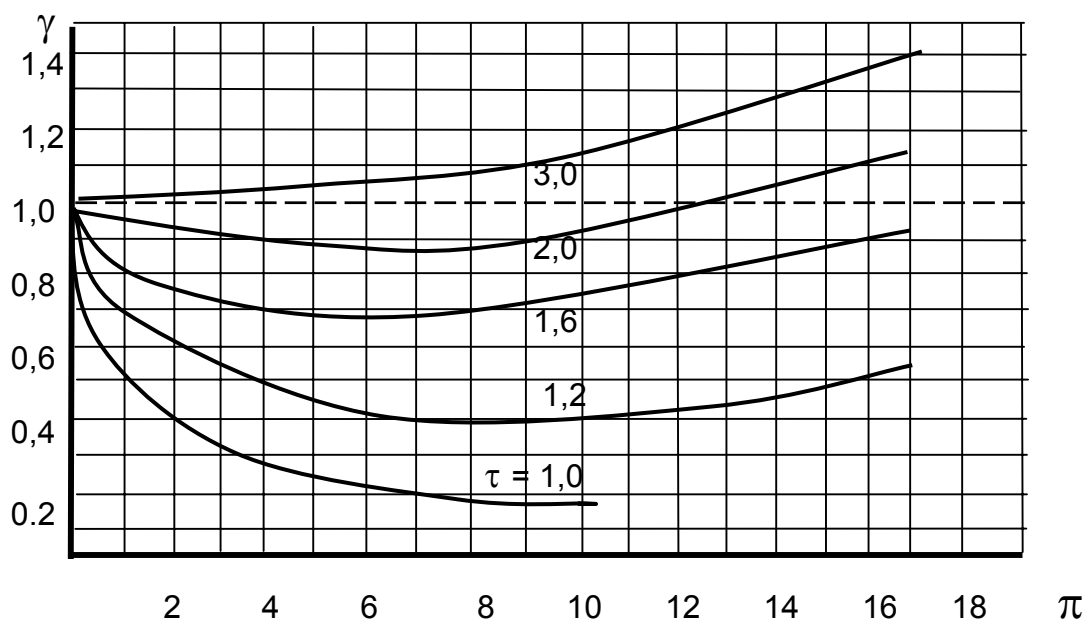


Рис. 2.5. Диаграмма изменений коэффициента активности γ для газа Ван-дер-Ваальса

3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

3.1. Ансамбли и распределение Больцмана

В основе статистических методов расчёта термодинамических функций лежат несколько положений:

1. Энергия частиц, составляющих термодинамическую систему, может принимать только дискретные значения;
2. Эту энергию можно определить из спектроскопических данных или рассчитать, связав её с формой и строением этих частиц;
3. Термодинамически наблюдаемыми являются средние свойства частиц, что учитывается при построении схемы для их расчёта. Это приводит к расчёту термодинамической внутренней энергии U с помощью усреднения по энергетическим состояниям системы.
4. Для выполнения усреднения вводится идея ансамбля.

Представим себе термодинамическую систему, состоящую из N молекул (атомы, ионы, радикалы и т. д. – все частицы будем называть молекулами). Система имеет объём V и путём контакта с окружением в ней поддерживается температура T . Система и окружение изолированы и представляют нечто целое. Воспроизводя это целое L раз, получим ансамбль. Каждая единица ансамбля имеет одинаковые T , V и состав. L по нашему выбору может быть очень большим числом и не связано с числом молекул в системе N . Такой ансамбль называется **каноническим ансамблем**. Если заменить требование постоянства температуры систем на требование постоянства энергии системы каждого члена ансамбля (системы сами по себе изолированы) то такой ансамбль называется **микроканоническим**.

Введение понятия ансамбля необходимо для того, чтобы справиться с проблемой усреднения. Система, находящаяся в тепловом контакте с окружением, постоянно эволюционирует, и рассчитать детально эту эволюцию во времени мы не можем. А среднее по времени свойство системы и есть измеряемое термодинамическое свойство. Средняя по времени энергия системы будет соответствовать её термодинамической внутренней энергии U . Далее высказывается гипотеза – усреднение по времени, какого – либо свойства системы эквивалентно усреднению этого свойства по всем членам ансамбля в определённый момент времени. Она носит название **эргодической гипотезы**. Её законность до сих пор является предметом дискуссий, но и нет свидетельств в её неправомерности.

Есть разные подходы к расчёту свойств ансамбля. Рассмотрим один из них, не самый абстрактный. Температура окружения определяет среднюю энергию системы. Теперь проигнорируем окружение и рассмотрим ансамбль, состоящий только из L повторений

самой системы. Все члены ансамбля находятся в тепловом контакте друг с другом. Для любого члена ансамбля другие члены являются окружением. В результате такого теплового контакта энергия отдельных членов ансамбля может флуктуировать, но общая энергия E постоянна. Количество членов ансамбля определено и равно L . Тогда средняя энергия системы равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{L}$$

При флуктуации энергия отдельных членов ансамбля может повыситься, тогда энергия других – должна понизиться. Вообще большая часть членов ансамбля большую часть времени будут иметь энергию близкую к средней. Если найти наиболее вероятное распределение, то можно вычислить все термодинамические свойства, взяв среднее по всему ансамблю. Если $L \rightarrow \infty$ то можно отождествить усреднение по всему ансамблю с термодинамическими свойствами системы. Такой предел называется **термодинамическим пределом**.

Предположим, что некоторые члены ансамбля l_i имеют энергию $\varepsilon_0 + \varepsilon_i$, где ε_0 – некоторое начало для отсчёта энергии. Тогда общая энергия ансамбля выразится

$$E = \sum_i l_i \cdot (\varepsilon_0 + \varepsilon_i),$$

причём $\sum_i l_i = L$, а средняя энергия системы

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_i l_i \cdot (\varepsilon_0 + \varepsilon_i)}{L}.$$

Термодинамическая внутренняя энергия может быть получена как предел этой суммы при $L \rightarrow \infty$, т. е.

$$U - U_0 = \frac{\sum_i l_i \cdot \varepsilon_i}{L}. \quad (3.1)$$

Таким образом, расчёт свёлся к определению числа l_i .

Эта задача была решена Больцманом. Запись решения для описанного выше ансамбля выглядит так

$$l_i = L \cdot \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}; \quad Q = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (3.2)$$

где суммирование производится по всем возможным состояниям i – той системы. Если в качестве системы рассматривать молекулу, то закон Больцмана примет вид

$$N_i = N \cdot \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}; \quad Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (3.3)$$

В (3.3) суммирование производится по всем возможным состояниям i – той молекулы, а N – число молекул в ансамбле.

Для изолированной системы ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$) состоящей из большого числа частиц и находящейся в равновесии, число молекул, обладающих энергией ε_i пропорционально множителю

Больцмана $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$.

Важнейшая величина $Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ в (3.3) называется

молекулярной статистической суммой по состояниям и представляет собой сумму множителей Больцмана, записанных для всех возможных энергетических состояний молекулы. Величина этой суммы зависит от начала отсчёта энергии ε_i . За такое начало принимают самое низкое значение энергии ε_0 . Уровень энергии ε_0 называют невозбуждённым или основным уровнем, и статсумму записывают в виде суммы по уровням энергии молекулы

$$Z = \sum_i q_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}}, \quad (3.4)$$

где q_i – статистический вес уровня, или степень вырождения уровня. Запись (3.4) наиболее строгая. В статсумме (3.4) множители

Больцмана быстро уменьшаются с ростом ε_i , и ряд быстро сходится. Поэтому на практике часто можно ограничиться небольшим числом членов, а иногда даже одним.

Численное значение Z есть безразмерная величина, зависящая от молекулярного веса, температуры, объёма системы, т.е. от объёма, в котором движется молекула, межатомных расстояний, от характера движения молекулы.

Как будет показано дальше, через молекулярную статсумму можно вычислить термодинамические функции ансамбля молекул. При расчёте энтропии не получается хорошего результата. Нужно использовать в этом случае понятие статистической суммы по состояниям системы молекул Q , введённое в (3.2).

3.2. Большая статистическая сумма Q .

Идеальный газ является макроскопической системой, состоящей из большого числа N независимых молекул. Из независимости состояний различных молекул идеального газа следует, что полная статистическая сумма газа Q должна равняться произведению статсумм Z_i всех молекул, входящих в его состав

$$Q = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (3.5)$$

Однако (3.5) справедливо только для газа, у которого все N молекул различимы. Они могут быть одинаковы, тогда $Q = Z^N$, но различимы (например, в твёрдом теле).

Для идеального газа, состоящего из N одинаковых, неразличимых молекул это выражение следует уточнить, приняв во внимание, что в квантовой механике тождественные частицы физически неразличимы. Вследствие этого физически неразличимыми оказываются все состояния газа, отличающиеся друг от друга только перестановкой координат и энергий различных молекул. А число таких перестановок равно $N!$. Поэтому, для получения большой статсуммы идеального газа, состоящего из N неразличимых молекул, правую часть выражения (3.5) надо поделить на $N!$:

$$Q = \frac{\prod_{i=1}^N Z_i}{N!} = \frac{Z^N}{N!}. \quad (3.6)$$

Используя формулу Стирлинга $N! \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N$, получим

$$Q = \left(\frac{Z \cdot e}{N}\right)^N, \quad \text{или} \quad \ln Q = N \cdot \ln \frac{Z \cdot e}{N}. \quad (3.7)$$

3.3. Выражения термодинамических функций через Q и Z.

Самым наглядным является вычисление внутренней энергии идеальной системы, состоящей из N_A неразличимых молекул. Молекулы распределены по энергиям ε_i , если известно число молекул N_i с энергиями ε_i , то, очевидно, что внутренняя энергия системы равна $U = \sum_i N_i \cdot \varepsilon_i$, где $\sum_i N_i = N_A$. Получим эту формулу из выражения для большой статсуммы (3.6). Продифференцируем это выражение по температуре при постоянном объёме:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{N!} Z^{N-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{N!} Z^{N-1} \left(\frac{q_1 E_1}{kT^2} e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{q_2 E_2}{kT^2} e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \right)$$

Для упрощения записи в формуле обозначено $E_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$. Умножим производную на kT^2 и разделим на Q, получим:

$$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = kT^2 \cdot N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = N \left(\frac{q_1 E_1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{q_2 E_2}{Z} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \right).$$

Согласно распределению Больцмана величины в круглых скобках

$$\frac{q_i}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{N_i}{N}$$

и для случая $N = N_A$ имеем

$$\begin{aligned} kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots = \\ &= \sum_i N_i \cdot E_i = \sum_i N_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0) = U - U_0. \end{aligned}$$

Окончательно перепишем последнюю формулу в виде

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (3.8)$$

На основе формулы (3.8) довольно просто получить выражения для всех термодинамических функций и давления системы, используя известные термодинамические соотношения идеальных газов:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad H = U + RT \text{ и т.д.}$$

В итоге запишем выражения для трёх термодинамических функций энтропии, теплоёмкости и энтальпии идеального газа в стандартном состоянии:

$$S_{(T)}^0 = R \ln \frac{Z}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}}, \quad (3.9)$$

$$C_{P(T)}^0 = RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_{P=1 \text{ атм}} + 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}}, \quad (3.10)$$

$$H_{(T)}^0 - H_{(0)}^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}}. \quad (3.11)$$

Величина $H_{(0)}^0$ – энтальпия газа при 0 К не равна нулю, но надо помнить что $H_{(0)} = U_{(0)} = G_{(0)} = F_{(0)} \neq 0$. Необходимо уметь рассчитывать только энтропию и теплоёмкость, так как в формулах (3.9) и (3.10) имеются все три составляющие: логарифм статсуммы и первые две производные по температуре, через которые выражаются остальные термодинамические функции. Надо также иметь ввиду, что производные от $\ln Z$ по температуре при постоянном давлении и постоянном объёме связаны соотношением

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T}. \quad (3.12)$$

3.4. Разделение статсуммы по видам движения.

С высокой степенью приближения можно считать, что полную энергию молекулы можно представить в виде взаимно независимых составляющих

$$\varepsilon_i - \varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}}.$$

Под ε_0 понимается энергия взаимодействия нуклонов в ядрах атомов, составляющих молекулу, которая не меняется при химических реакциях. Это позволяет на основании выражения (3.4) записать молекулярную статсумму в виде произведения

$$Z = \sum_{i,j,k,l} g_{i,j,k,l} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}}}{kT}} = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}}. \quad (3.13)$$

где $g_{i,j,k,l} = g_i^{\text{пост}} \cdot g_j^{\text{вр}} \cdot g_k^{\text{кол}} \cdot g_l^{\text{эл}}$ в силу предположения о независимости отдельных видов движения друг от друга.

Для этой степени приближения большая статсумма моля неразличимых частиц даётся выражением

$$Q = \frac{(Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}})^{N_A}}{N_A!} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}},$$

$$\text{где } Q_{\text{пост}} = \frac{Z_{\text{пост}}^{N_A}}{N_A!}, \quad Q_{\text{вр}} = Z_{\text{вр}}^{N_A}, \quad Q_{\text{кол}} = Z_{\text{кол}}^{N_A}, \quad Q_{\text{эл}} = Z_{\text{эл}}^{N_A}.$$

Величина $N_A!$ включается в большую статсумму поступательного движения молекул. Поскольку термодинамические величины получаются из $\ln Q$, а $\ln Q$ равен сумме логарифмов статсумм всех видов движения молекул, то термодинамические функции представляют собой сумму вкладов отдельных видов движения молекулы. Таким образом

$$\begin{aligned} S_{(T)}^0 &= S_{\text{пост}}^0 + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}, \\ C_{P(T)}^0 &= C_{P,\text{пост}}^0 + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}, \\ H_{(T)}^0 - H_{(0)}^0 &= H_{\text{пост}}^0 + H_{\text{вр}} + H_{\text{кол}} + H_{\text{эл}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Дальнейший этап решения общей задачи состоит в вычислении статсумм отдельных видов движения молекулы. Получив соответствующие формулы и подставляя их в (3.9 – 3.11) получим вклады в термодинамическую функцию отдельных видов движений. На примере энтропии запишем формулы для вычисления вкладов поступательного, вращательного, колебательного и электронного движения молекул в общую энтропию моля газа:

$$S_{\text{пост}} = k \ln Q_{\text{пост}} + kT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{Z_{\text{пост}}}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_P,$$

$$S_{\text{вр}} = k \ln Q_{\text{вр}} + kT \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = R \ln Z_{\text{вр}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT},$$

$$S_{\text{кол}} = k \ln Q_{\text{кол}} + kT \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT} = R \ln Z_{\text{кол}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{кол}}}{dT},$$

$$S_{\text{эл}} = k \ln Q_{\text{эл}} + kT \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} = R \ln Z_{\text{эл}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{эл}}}{dT}.$$

Удобнее всего пользоваться правыми частями этих формул. Как будет показано в дальнейшем, только поступательная статсумма зависит от объёма и производные её логарифма по температуре при постоянном объёме и при постоянном давлении различаются. Аналогичные выражения можно записать и для вкладов в другие термодинамические функции.

3.5 Вычисление поступательной статсуммы молекулы.

Рассмотрим одноатомный идеальный газ, для которого при интересующих нас температурах $T < 3000 \text{ К}$ энергия внутриядерного и электронного движения может быть отнесена к ϵ_0 . Тогда единственным вкладом во внутреннюю энергию такого газа будет энергия поступательного движения молекул. Чтобы найти разрешённые значения энергии поступательного движения молекулы, поместим её в прямоугольный сосуд размером l_x, l_y, l_z с непроницаемыми стенками. Её движение будет описываться уравнением Шредингера

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = (E - \Pi) \cdot \Psi,$$

где $\Psi(x,y,z)$ – волновая функция молекулы, E – полная энергия молекулы, Π – её потенциальная энергия, на стенке $\Pi = \infty$, а внутри сосуда $\Pi = \text{const}$, m – масса молекулы.

Величина $|\Psi(x,y,z)|^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ – представляет собой вероятность нахождения молекулы в объёме $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ в окрестности точки (x,y,z) . Если принять, что внутри сосуда $\Pi = 0$, то решение уравнения Шредингера даёт дозволённые энергии поступательного движения молекулы в виде

$$E_i = E_{x_i} + E_{y_i} + E_{z_i} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{i_x^2}{l_x^2} + \frac{i_y^2}{l_y^2} + \frac{i_z^2}{l_z^2} \right), \quad (3.15)$$

где i_x, i_y, i_z – целые числа, меняющиеся от 1 до ∞ . Они называются квантовыми числами и определяют возможные значения поступательной энергии молекулы, движущейся вдоль осей x, y, z . В квантовой механике показывается, что статистический вес q_i состояний с фиксированной энергией E_i равен 1, т. е. $q_{x,i} = q_{y,i} = q_{z,i} = 1$.

Теперь можно вычислить статистическую сумму $Z_{\text{пост}}$. Известно, что при комнатной температуре экспериментально обнаружить квантовый характер поступательного движения молекулы не удаётся. Это означает, что разница между энергиями соседних уровней очень мала, т. е.

$$\frac{E_{i+1} - E_i}{kT} = \frac{\Delta E_i}{kT} \ll 1.$$

Тогда в выражении для Z можно суммирование по i заменить на интегрирование и для статистической суммы поступательного движения вдоль оси X записать

$$Z_{\text{пост},x} = \int_i g_{x,i} e^{-\frac{E_{x,i}}{kT}} di_x = \int_1^\infty e^{-\frac{i_x^2 \cdot h^2}{8mkTl_x^2}} di_x.$$

Правая часть – это интеграл Пуассона. Обозначим $\frac{h^2}{8mkTl_x^2} = \alpha$, тогда

$$Z_{\text{пост},x} = \int_0^\infty e^{-\alpha \cdot i_x^2} di_x = \int_0^\infty e^{-\alpha \cdot i_x^2} di_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{2\pi mkT} \cdot \frac{l_x}{h}.$$

Аналогичные выражения можно записать для $Z_{\text{пост},y}$ и $Z_{\text{пост},z}$. Для полной статистической суммы поступательного движения получим формулу

$$\begin{aligned} Z_{\text{пост}} &= \int_0^\infty e^{-\alpha \cdot i_x^2} di_x \int_0^\infty e^{-\alpha \cdot i_y^2} di_y \int_0^\infty e^{-\alpha \cdot i_z^2} di_z = Z_{\text{пост},x} Z_{\text{пост},y} Z_{\text{пост},z} = \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot V, \end{aligned} \quad (3.16)$$

где $V = l_x \cdot l_y \cdot l_z$ – объём, доступный для поступательного движения молекулы.

Можно вычислить внутреннюю энергию 1 моля одноатомного газа, включающую в себя энергию поступательного движения, используя (3.8) и (3.16)

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT. \quad (3.17)$$

Для идеального газа, состоящего из многоатомных частиц, имеем вклад во внутреннюю энергию поступательного движения равный

$$U_{\text{пост}} = \frac{3}{2} RT,$$

Соответственно, поступательный вклад в молярную теплоёмкость идеального газа будет составлять $C_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R$.

3.6. Поступательная энтропия идеальных газов.

Запишем формулы для вычисления поступательной энтропии 1 моля идеального газа, состоящего из тождественных неразличимых молекул

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{Z_{\text{пост}}}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_P,$$

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{Z_{\text{пост}} \cdot e}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V,$$

– где поступательную статсумму запишем в таком виде:

$$Z_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi \cdot M k T}{h^2 \cdot N_A} \right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{P}.$$

Величина $RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} R$. Подставив это значение и выражение для поступательной статсуммы в первую формулу для $S_{\text{пост}}$, получим:

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{1}{N_A} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot M k T}{h^2 \cdot N_A} \right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{P} + \frac{5}{2} R = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \\ + \left[R \ln \left(\frac{2\pi k}{h^2 \cdot N_A} \right)^{3/2} \cdot k + \frac{5}{2} R \right].$$

Подставив в последнюю формулу значения фундаментальных констант, запишем выражение для вычисления поступательного вклада в энтропию моля идеального газа

$$S_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P - 9,69 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}. \quad (3.18)$$

При использовании (3.18) нужно помнить, что размерности величин под логарифмом должны быть: M в [г/моль], T в [К], P в [атм]. Только в этом случае свободный член равен 9,69 Дж/(моль·К). Из формулы (3.18) также следует, что поступательная энтропия идеальных газов растёт при увеличении молекулярного веса молекул и их температуры, и падает при увеличении давления.

3.7 Вычисление статсуммы вращательного движения $Z_{\text{вр}}$

Рассмотрим двухатомную молекулу. Один из методов расчёта $Z_{\text{вр}}$ состоит в подстановке экспериментальных значений вращательных энергетических уровней в выражение для статсуммы и суммировании экспоненциальных членов. Но некоторые вращательные состояния могут иметь одинаковую энергию. Энергия вращения молекулы в классической механике даётся формулой

$$E_{\text{вр}} = \frac{\Omega^2}{2J},$$

где J – момент инерции, а $\Omega = J \cdot \omega$ – угловой момент количества движения, который может принимать любые значения. Формула сохраняет свой вид и в квантовой механике, но Ω может принимать не любые, а лишь строго определённые значения, задаваемые формулой

$$\Omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)},$$

где $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ – вращательное квантовое число. Энергия вращательного уровня с квантовым числом j равна

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \cdot j(j+1). \quad (3.19)$$

Статистический вес j – го вращательного уровня равен

$$g_j = (2j + 1),$$

и тогда

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 JkT} \cdot j(j+1)}. \quad (3.20)$$

Обозначим параметр $\frac{h^2}{8\pi^2 Jk} = \Theta_{\text{вр}}$, он имеет размерность [град.] и называется **вращательной температурой**. Очень полезно оценить этот параметр для дальнейшей работы с (3.20). По-видимому, $\Theta_{\text{вр}}$ максимальна для самой лёгкой молекулы H_2 . Принимая во внимание, что $J = \mu \cdot r^2$, где $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведённая масса молекулы, а r – расстояние между атомами, получим

$$\Theta_{\text{вр}} = \frac{h^2 \cdot N_A}{8\pi^2 M_{\text{np}} \cdot r^2 \cdot k} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-27})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{8\pi^2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-16} \cdot M_{\text{np}} \cdot r^2} \cong \frac{24}{M_{\text{np}} \cdot r^2},$$

где $M_{пр}$ – приведённый молекулярный вес в г/моль, а r – межатомное расстояние в Å. Для молекулы H_2 $M_{пр} = 1/2$, $r = 0,74$ Å, и тогда $\Theta_{вр} \approx 88$ К. Для более тяжёлой молекулы NO $\Theta_{вр} = 2,5$ К.

Из (3.20) видно, что значения $Z_{вр}$ зависят только от одного параметра $\alpha = \Theta_{вр}/T$. При низких температурах, когда $\alpha \gg 1$, при расчёте $Z_{вр}$ достаточно ограничиться двумя первыми членами правой части выражения (3.20)

$$Z_{вр} = 1 + 3e^{-2\alpha} \quad (3.21)$$

При высоких температурах, когда $\alpha \ll 1$, суммирование в (3.20) можно заменить интегрированием

$$Z_{вр} = \int_0^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\alpha \cdot j(j+1)} \cdot dj.$$

Если $j \cdot (j + 1) = x$, то интеграл преобразуется к виду

$$Z_{вр} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha \cdot x} dx = \frac{1}{\alpha} = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}. \quad (3.22)$$

Надо также принять во внимание тот факт, что в случае гомоядерной молекулы (O_2) вращение на 180° меняет местами два тождественных ядра, и так как новая ориентация неотличима от первоначальной, то чтобы избежать подсчитывания неотличимых состояний, надо интеграл (3.22) разделить на 2. В случае гетероядерной молекулы (NO) вращение на 180° приводит к отличимой ориентации ($NO \rightarrow ON$), а поэтому множитель $1/2$ не появляется. Эти выводы можно объединить, записав

$$Z_{вр} = \frac{8\pi^2 JkT}{\sigma \cdot h^2}, \quad (3.23)$$

где σ – число симметрии, которое показывает число неразличимых положений молекулы при вращении её как целого вокруг осей симметрии. Такая же проблема возникает и для более сложных молекул. Например, линейная молекула CO_2 также имеет $\sigma = 2$ и расчёт $Z_{вр}$ для неё нужно проводить по (3.23). По этой же формуле проводится расчёт вращательной статсуммы для многоатомных, но линейных молекул.

Вычисление статистической суммы вращательного движения нелинейных многоатомных молекул проводится точно также, но сопровождается более громоздкими расчётами. Не приводя вывода, запишем выражение для $Z_{\text{вр}}$ **многоатомной нелинейной молекулы**

$$Z_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \cdot \left\{ \left[\frac{8\pi^2 J_1 kT}{h^2} \right] \left[\frac{8\pi^2 J_2 kT}{h^2} \right] \left[\frac{8\pi^2 J_3 kT}{h^2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (3.24)$$

где J_1, J_2, J_3 – моменты инерции молекулы вокруг главных осей вращения.

Из формул (3.23) и (3.24) можно заключить, что чем больше момент инерции молекулы, тем больше вращательная статсумма. Это отражает близость друг к другу вращательных уровней энергии в больших и тяжёлых молекулах и заселённости многих вращательных состояний при нормальных температурах.

Внутренняя энергия, соответствующая вращательному движению нелинейной многоатомной молекулы, имеющей три степени свободы, может быть вычислена из (3.8) и (3.24) для 1 моля

$$U_{\text{вр}} = RT^2 \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT} = \frac{3}{2} RT^2 \frac{d \ln T}{dT} = \frac{3}{2} RT.$$

Соответственно, вклад в мольную теплоёмкость вращательного движения многоатомных нелинейных молекул равен $3/2R$ или по $1/2R$ на каждую степень свободы.

3.8. Вычисление колебательной статсуммы $Z_{\text{кол}}$.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу. Примем потенциальную энергию взаимодействия двух атомов $U(r)$, составляющих молекулу, на бесконечно большом расстоянии друг от друга равной нулю. По мере уменьшения расстояния r между ними вследствие увеличения сил притяжения U падает и достигает минимума при $r = r_0$. Далее она станет увеличиваться из-за роста сил отталкивания. Вид кривой потенциальной энергии одинаков для любых двухатомных молекул и показан на рис. 3.1. (см. также рис 1.2)

Вид этой кривой приводит к выводу о периодическом движении атомов относительно друг друга. При невысоких температурах амплитуда колебаний мала, и с хорошей точностью можно потенциальную кривую аппроксимировать параболой и считать колебания гармоническими.

Энергия такого гармонического осциллятора в квантовой механике выражается формулой

$$\varepsilon_{\textit{кол}}=h\cdot\nu\cdot(\frac{1}{2}+V), \tag{3.25}$$

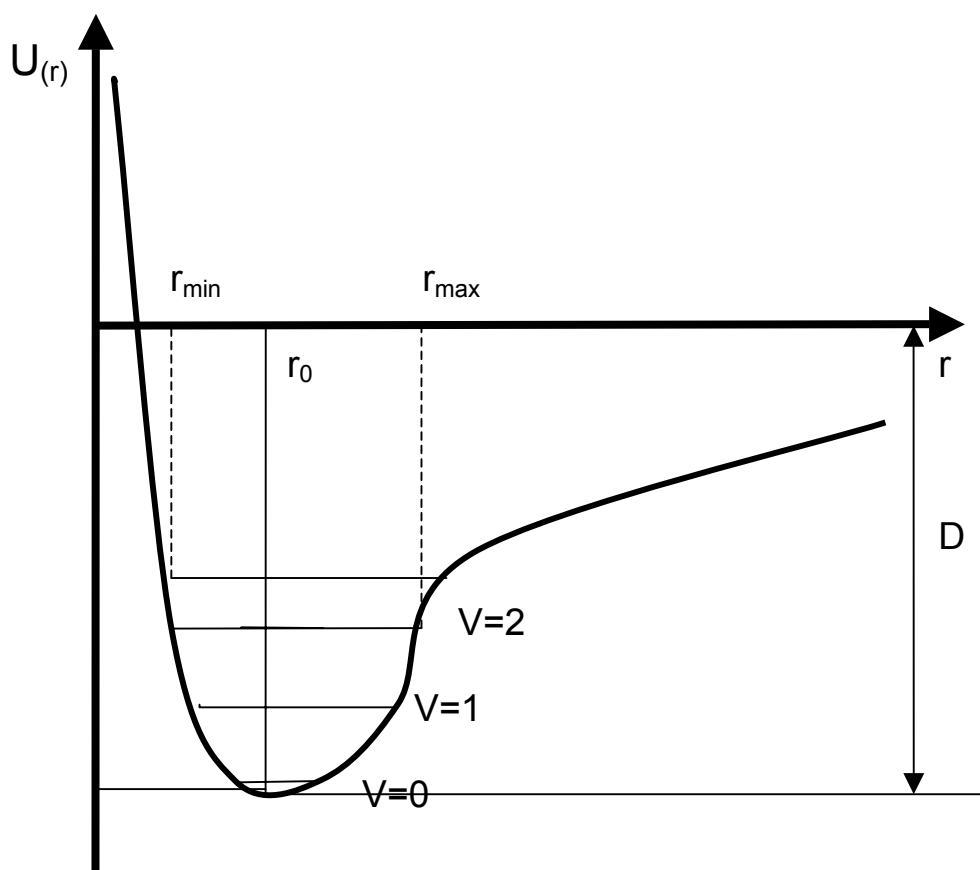


Рис. 3.1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов в молекуле от расстояния между ними.

где ν – частота колебаний атомов, V – колебательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3,

За ноль отсчёта в (3.25) принят минимум потенциальной энергии в точке $r = r_0$. Как показывает опыт для большинства молекул значение частоты колебаний атомов лежит в диапазоне от 10^{12} до 10^{14} с⁻¹. Энергия кванта $h \cdot \nu = \varepsilon_{V+1} - \varepsilon_V$, соответствующего этим частотам, лежит в пределах от $6 \cdot 10^{-22}$ до $6 \cdot 10^{-20}$ Дж. Статистический вес всех колебательных уровней $g_k = 1$. Тогда статистическая сумма колебательного движения двухатомной молекулы равна

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{V=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu \cdot (1/2 + V)}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (3.26)$$

Если за ноль отсчёта принять нулевой, невозбуждённый уровень при $T = 0$ К с $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$, то (3.26) примет вид

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (3.27)$$

Используя (3.27) можно найти вклад колебания во внутреннюю энергию двухатомной молекулы:

$$U_{\text{кол}} = kT^2 \cdot \frac{d \ln Z_{\text{кол}}}{dT} = -kT^2 \cdot \frac{d \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})}{dT} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (3.28)$$

При $T \rightarrow 0$ вклад колебательного движения во внутреннюю энергию молекулы будет тоже стремиться к нулю. При $T \gg \Theta_{\text{кол}} = h\nu/k$ показатель экспоненты будет мал, и экспоненту можно разложить в ряд

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots,$$

и ограничиться двумя первыми членами разложения. Тогда

$$U_{\text{кол}} = kT.$$

Таким образом, средняя энергия колебаний, приходящаяся на одну степень свободы, в два раза превышает среднюю энергию одной степени свободы поступательного и вращательного движения при высоких температурах. Это можно объяснить тем, что в энергию поступательного и вращательного движения молекулы вносит вклад только кинетическая энергия, в то время как полная энергия колебаний складывается из кинетической и потенциальной энергий.

Отметим, что при высоких температурах, когда $\varepsilon_{\text{кол}}$ может быть велика, и кривую потенциальной энергии нельзя аппроксимировать параболой, т. е. нельзя считать колебания гармоническими. Поэтому выражения (3.27) и (3.28) применимы только при не слишком высоких температурах, когда уровни с большими $\varepsilon_{\text{кол}}$ не заселены.

Многоатомную молекулу можно представить как набор гармонических осцилляторов, каждый из которых колеблется независимо от других. Число таких осцилляторов равно числу степеней свободы молекулы f , приходящихся на колебательное движение. И тогда колебательная статсумма многоатомной молекулы запишется в виде

$$Z_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{i=f} Z_{i,\text{кол}} = \prod_{i=1}^{i=f} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (3.29)$$

где ν_i – основная частота колебаний i – го осциллятора. В расчётах удобнее считать вклад каждого осциллятора в термодинамические функции и последующим сложением вычислять суммарный вклад колебательного движения.

3.9. Вклад вращения и колебаний в энтропию.

Чтобы рассчитать вращательную составляющую энтропии моля идеального газа надо в формулу

$$S_{\text{вр}} = R \ln Z_{\text{вр}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT},$$

подставить выражения для $Z_{\text{вр}}$ линейных и нелинейных молекул (3.23) и (3.24), которые можно применять при температурах $T \gg T_{\text{вр}}$.

Линейные молекулы

Величина

$$RT \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT} = \frac{RT}{T} = R,$$

тогда

$$S_{\text{вр}} = R(\ln Z_{\text{вр}} + 1) = R \ln J + R \ln T - R \ln \sigma + R(1 + \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2}).$$

Подставляя значения фундаментальных констант, получим

$$S_{\text{вр}} = R \ln J + R \ln T - R \ln \sigma + 877,3 [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]. \quad (3.30)$$

В (3.30) значение момента инерции J надо подставлять в $[\text{кг} \cdot \text{м}^2]$.

Нелинейные молекулы

Величина

$$RT \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT} = \frac{3}{2} \frac{RT}{T} = \frac{3}{2} R,$$

тогда

$$S_{\text{вр}} = R(\ln Z_{\text{вр}} + \frac{3}{2}) = \frac{1}{2} R \ln(J_1 J_2 J_3) + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma + R(\frac{3}{2} + \ln \frac{\sqrt{\pi} \cdot (8\pi^2 k)^{3/2}}{h^3}).$$

Подставляя значения фундаментальных констант, получим

$$S_{\text{вр}} = \frac{1}{2} R \ln J_1 J_2 J_3 + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma + 1320,8 [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]. \quad (3.31)$$

В (3.31) значение моментов инерции J_1, J_2, J_3 надо подставлять в $[\text{кг} \cdot \text{м}^2]$.

Вклад колебаний в энтропию моля газа подсчитаем сначала для i -го гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν_i . Колебательная статсумма такого осциллятора описывается выражением (3.26), тогда вклад колебания в энтропию будет равен

$$S_{i, \text{кол}} = R \left(\ln \frac{\exp(-\frac{h \nu_i}{2kT})}{1 - \exp(-\frac{h \nu_i}{kT})} + T \cdot \frac{d \ln \frac{\exp(-\frac{h \nu_i}{2kT})}{1 - \exp(-\frac{h \nu_i}{kT})}}{dT} \right) =$$

$$= R \left[-\frac{h\nu_i}{2kT} - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{2kT} \right) \right] + T \left(\frac{h\nu_i}{kT^2} - \frac{d[1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})]}{[1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})] \cdot dT} \right) \right].$$

Упростим полученное выражение и введём величину $\Theta_i = \frac{h\nu_i}{k}$, тогда

$$S_{i, \text{кол}} = R \cdot \left[\frac{\frac{\Theta_i}{T}}{\exp(\frac{\Theta_i}{T}) - 1} - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_i}{T} \right) \right] \right].$$

Полный вклад всех f колебаний молекулы в энтропию составит

$$S_{\text{кол}} = R \cdot \left\{ \sum_{i=1}^f \left[\frac{\frac{\Theta_i}{T}}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1} - \ln(1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}}) \right] \right\}. \quad (3.32)$$

Из (3.32) следует, что колебательная энтропия однозначно определяется величиной параметра Θ_i / T . При $T \rightarrow 0$ колебательная энтропия тоже стремится к нулю. В справочных таблицах чаще всего

можно найти значения функций $3R \frac{\frac{\Theta_i}{T}}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1}$ и $-3R \ln(1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}})$, которые

носят названия **функций Эйнштейна** трёхмерного гармонического осциллятора. Для расчёта вклада одного колебания надо брать 1/3 представленной в таблице величины. Параметр Θ_i / T в таблицах меняется в необходимых для расчётов пределах. В учебном пособии «Химическая термодинамика(задачи•примеры•задания)», И. В. Захаров, А. Т. Никитаев, В. Н. Простов, А. П. Пурмаль, МФТИ. М. 2000 г. такая таблица представлена уже в виде значений $S_{i, \text{кол}}$ и $C_{i, \text{кол}}$ для одномерного гармонического осциллятора.

3.10. Электронная статистическая сумма

Согласно опыту при температурах $T < 10^3$ К для большинства атомов и молекул оказывается заселённым только основной невозбуждённый электронный уровень. Поэтому при комнатной температуре

$$Z_{\text{эл}} = g_0, \quad (3.33)$$

где g_0 – статистический вес основного электронного уровня молекулы или атома. Согласно (3.33) вклад электронного движения во внутреннюю энергию и теплоёмкость для большинства атомов и молекул равен 0. Соответственно в энтропию моля идеального газа электронное движение при умеренных температурах вносит вклад

$$S_{\text{эл}} = R \ln g_0. \quad (3.34)$$

Энергия возбуждённых электронных уровней атомов и молекул составляет обычно $1,6 \cdot (10^{-19} \div 10^{-18})$ Дж. Температуре 10^3 К соответствует энергия $kT = 1,4 \cdot 10^{-20}$ Дж. Отсюда ясно, что при $T < 1000$ К заселён должен быть только основной электронный уровень. Но существуют несколько исключений. В молекуле окиси азота NO первый возбуждённый уровень отстоит от основного всего на $\Delta E_1 = 2,4 \cdot 10^{-21}$ Дж, и, следовательно, должен возбуждаться уже при комнатной температуре, так как $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Поэтому для молекулы NO

$$Z_{\text{эл}} = g_0 + g_1 \cdot e^{-\Delta E_1 / kT},$$

где $g_0 = g_1 = 2$. Однако такие случаи очень редки.

Статистический вес основного электронного уровня атома зависит от полного электронного момента количества движения $\hat{J}$ атома, равного сумме орбитального и спиновых моментов количества движения всех его электронов. Суммарный орбитальный и суммарный спиновый моменты количества движения электронов, образующих замкнутую оболочку (содержащую максимально возможное число электронов), равняется нулю. Например, в атоме алюминия 13 электронов, 12 из которых составляют 4 замкнутых оболочки 1S, 2S, 2P и 3S. Поэтому полный момент количества движения атома Al определяется его единственным 3P электроном, вследствие чего статистический вес основного электронного состояния атома Al оказывается равным 4. Для большинства двухатомных молекул в основном электронном состоянии полный момент количества движения электронов равен нулю. Поэтому g_0 этих молекул, как правило, равен 1.

3.11. Степени свободы молекул.

Каждый атом обладает тремя степенями свободы, которые обусловлены поступательным движением его ядра в пространстве. При

образовании молекул часть поступательных степеней свободы атомов превращается во вращательные и колебательные, однако общее число степеней свободы, связанных с движением ядер в пространстве, остаётся неизменным. Поэтому для молекулы, образованной из n атомов, это число равняется $3n$. Три степени свободы соответствуют поступательному движению центра тяжести молекулы ($n_{\text{пост}} = 3$). Следовательно, на долю вращений и колебаний остаётся $3n - 3$ степеней свободы.

Число вращательных степеней свободы $n_{\text{вр}}$ молекулы зависит от её геометрии. Для линейных молекул $n_{\text{вр}} = 2$. Такие молекулы могут вращаться только вокруг двух осей координат, перпендикулярных оси симметрии молекулы Z , соединяющей атомы. Вращение вокруг этой оси не рассматривается, потому что все состояния, связанные с поворотом вокруг оси Z , физически неразличимы из-за осевой симметрии молекулы. Для нелинейных молекул, которые могут вращаться вокруг трёх осей координат $n_{\text{вр}} = 3$.

Число колебательных степеней свободы $f = 3n - 3 - n_{\text{вр}}$. Тогда для линейных молекул $f = 3n - 5$, а для нелинейных молекул $f = 3n - 6$. Например, линейная молекула CO_2 имеет значение $f = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ и в ней возможны четыре типа колебаний (см. рис. 3.2.):

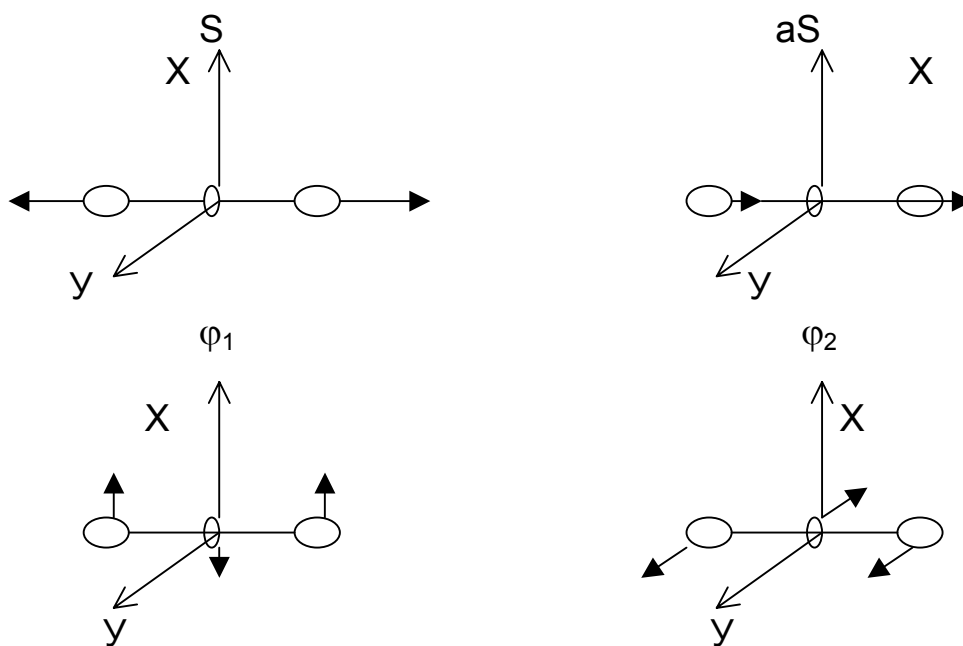


Рис. 3.2. Колебательные степени свободы молекулы CO_2 .

S – валентное симметричное колебание, приводящее к одновременному одинаковому растяжению или сжатию двух связей $\text{C}=\text{O}$;

aS – валентное асимметричное колебание, приводящее к неодинаковому изменению длин двух связей $\text{C}=\text{O}$;

φ_1 и φ_2 – деформационные колебания, приводящие к изгибанию молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Из симметрии молекулы следует, что частоты колебаний φ_1 и φ_2 должны быть одинаковы. Они называются двукратно вырожденными колебаниями. Для более сложных нелинейных молекул установление возможных типов колебаний является сложной задачей, решению которой посвящена специальная область квантовой химии – теория колебаний молекул.

3.12. Классические и квантовые представления о системе. **Характеристические температуры.**

Согласно классической механике энергия частицы может принимать любое значение и меняться непрерывно. Квантовая механика устанавливает дискретный характер изменения энергии частицы, т.е. она может принимать только некоторые фиксированные значения. Классическую теорию можно рассматривать как предел, к которому стремится квантовая теория при уменьшении до нуля величины ΔE_i между соседними уровнями энергии.

На практике условие применимости классических представлений является менее жёстким. Не обязательно, чтобы $\Delta E_i \rightarrow 0$, достаточно, чтобы выполнялось условие $\Delta E_i \ll kT$, или

$$\frac{\Delta E_i}{k} \ll T. \quad (3.35)$$

При $\Delta E_i \ll kT$ функция $\exp(-E_i / kT)$ будет уменьшаться при увеличении номера " i " очень медленно, поэтому значительный вклад в статсумму будут давать и возбуждённые уровни с большим номером " i ". Они все будут вносить существенный вклад в термодинамические величины. Поскольку число этих уровней велико, и все они заселены, то квантовый характер молекулярного движения затушёвывается, энергия изменяется как бы непрерывно.

Обычно для разных видов движения величина ΔE_i может быть представлена в виде

$$\Delta E_i = \Delta E \cdot f(i),$$

где $f(i)$ – функция, зависящая только от квантовых чисел, ΔE – постоянная, характеризующая данный вид движения.

Величина $\Theta = \frac{\Delta E}{k}$ называется характеристической температурой

для данного вида движения. Величина ΔE_i может зависеть от набора квантовых чисел и поэтому на практике критерий применимости классических представлений (3.35) заменяют менее точным, но более удобным:

$$T \gg \Theta \quad (3.36)$$

Критерий применимости классических представлений в молекулярно – кинетической теории совпадает с условиями, когда при подсчёте статсумм суммирование может быть заменено интегрированием. Если неравенства (3.35) и (3.36) не выполняются, то статсумму нельзя заменять интегралом. В этом случае для расчёта термодинамических функций следует пользоваться только формулами квантовой молекулярно – кинетической теории.

Рассмотрим отдельные виды движения молекулы:

1) Поступательное движение.

Величину ΔE для поступательного движения вдоль одной координаты можно найти из формулы (3.15)

$$(\Delta E_x)_i = \frac{h^2}{8l_x^2 m} \cdot (2i_x + 1) = \frac{h^2 \cdot N_A}{8l_x^2 \cdot M} (2i_x + 1),$$

где M – молекулярный вес газа, l_x – расстояние вдоль координаты X , доступное для движения молекулы. Тогда величина характеристической температуры поступательного движения равна

$$\Theta_{\text{пост}} = \frac{h^2 \cdot N_A}{8l_x^2 \cdot M \cdot k} = \frac{\Delta E}{k}. \quad (3.37)$$

Вычислим эту величину для атома водорода ($M = 1$ г/моль) при размерах системы порядка 1 см:

$$\Theta_{\text{пост}} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К}} \approx 10^{-14} \text{ К}.$$

Это означает, что для всех, интересующих нас, температур $T \gg \Theta_{\text{пост}}$ и вклад поступательного движения в энергию системы всегда классический, т.е. $1,5RT$. Вклад в теплоёмкость поступательного движения будет, соответственно, равен $1,5R$.

2) Вращательное движение.

Для вращательного движения характеристическая температура, называемая вращательной температурой, довольно просто рассчитывается в случае двухатомной молекулы и даётся выражением

$$\Theta_{\text{вп}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot J \cdot k} = \frac{h^2 \cdot N_A}{8\pi^2 \cdot M_{\text{пр}} \cdot r^2 \cdot k}, \quad (3.38)$$

где $J = \mu \cdot r^2$ – момент инерции молекулы, r – межатомное расстояние, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ – приведённая масса молекулы, $M_{\text{пр}}$ – приведённый молекулярный вес.

В случае многоатомной нелинейной молекулы можно ввести характеристическую температуру вращательного движения в виде

$$\Theta_{\text{вп}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot J_{\text{мин}} \cdot k},$$

где $J_{\text{мин}}$ – минимальное значение момента инерции молекулы относительно одной из трёх главных осей вращения. Такой выбор приводит к оценке максимальной вращательной температуры для нелинейной молекулы

Подставив в формулу (3.38) значения фундаментальных констант, получим простое выражение для оценки величины $\Theta_{\text{вп}}$:

$$\Theta_{\text{вп}} \cong \frac{24}{M_{\text{пр}} [\text{г / моль}] r^2 [\text{А}^\circ]}.$$

Оценим значение вращательной температуры для молекулы водорода. Остальные молекулы будут характеризоваться меньшей величиной $\Theta_{\text{вп}}$.

Водород H_2 :

$$M_{\text{пр}} = \frac{1 \cdot 1}{1 + 1} = 0,5_{\text{г / моль}}, r = 0,74 \text{ А}^\circ, \text{ тогда } \Theta_{\text{вп}} = \frac{24}{0,5 \cdot (0,74)^2} \cong 88 \text{ К}.$$

Для молекулы NO $\Theta_{вр}$ уменьшается более чем на порядок:

$$M_{np} = \frac{14 \cdot 16}{14 + 16} = 7,5 \text{ з/моль}, \quad r = 1,15 \text{ \AA}, \quad \Theta_{вр} = \frac{24}{7,5 \cdot 1,3} \approx 2,5 \text{ K}.$$

Более тяжёлые молекулы имеют значения $\Theta_{вр}$ ещё меньшие. Поэтому при температурах $\geq 273 \text{ K}$ для вращательного движения можно пользоваться классическим приближением при расчётах энергии и статсуммы.

3) Колебательное движение.

Колебательное движение атомов в молекуле относится к внутреннему движению. Нелинейная молекула представляется как набор $(3n - 6)$ гармонических осцилляторов или $(3n - 5)$ осцилляторов для линейной молекулы. Основные частоты колебаний этих осцилляторов в молекулах лежат в диапазоне $10^{12} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Энергия кванта

$$h\nu = E_{v+1} - E_v = \Delta E,$$

соответствующего этим частотам колебаний, лежит в пределах $6 \cdot 10^{-22} \div 6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. Тогда характеристическая колебательная температура равна

$$\Theta_{кол} \cong \frac{h\nu}{k} = \frac{6 \cdot (10^{-22} \div 10^{-20})_{\text{Дж}}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}} \cong 50 \div 5000 \text{ K}. \quad (3.39)$$

Для большинства молекул $\Theta_{кол}$ лежит в интервале $1500 - 4000 \text{ K}$. При комнатной температуре ($T = 293 \text{ K}$) почти все молекулы находятся на нулевом, невозбуждённом колебательном уровне, следовательно, с хорошей точностью можно принять $Z_{кол} = 1$ для каждого осциллятора. Вклад в энергию и теплоёмкость колебаний в этих условиях можно считать для оценок равным нулю. Только при температурах $T \geq \Theta_{кол}$ каждое колебание вносит в энергию $\sim RT$, в теплоёмкость - $\sim R$. Точный вклад гармонического осциллятора в теплоёмкость при $T = \Theta_{кол}$ равен $0,92R$.

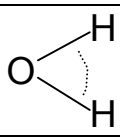
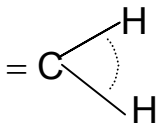
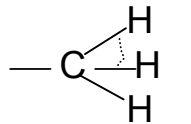
В таблице 3.1. приведены значения волновых чисел для некоторых связей характеризующие валентные и деформационные колебания. Волновое число ω определяется как частота колебания, делённая на скорость света c

$$\omega = \frac{\nu}{3 \cdot 10^{10}} = \frac{1}{\lambda} \text{ см}^{-1}.$$

Значение

$$\Theta_{\text{кол}} = \frac{c \cdot h}{k} \cdot \omega = \frac{3 \cdot 10^{10} [\text{см/с}] \cdot 6,62 \cdot 10^{-27} [\text{эрг} \cdot \text{с}]}{1,38 \cdot 10^{-16} [\text{эрг/К}]} \cdot \omega [\text{см}^{-1}] = 1,438 \cdot \omega [\text{К}].$$

Таблица 3.1. Характерные волновые числа валентных и деформационных колебаний некоторых связей в молекулах

Колебания растяжения (валентные колебания)		Изменения угла связи (деформационные колебания)	
Связь	$\omega \text{ см}^{-1}$	связь	$\omega \text{ см}^{-1}$
$\equiv \text{C} - \text{H}$	3000	$\equiv \text{C} - \text{H}$	700
$-\text{O}-\text{H}$	3700		1600
$\text{C} = \text{O}$	2100	$\text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$	300
$=\text{C}=\text{O}$	1700		1450
$=\text{C}=\text{C}$	1650		1450

4) Электронное движение.

Энергии возбуждения электронных уровней атомов и молекул лежат обычно в интервале $\Delta E = 1 \div 10 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-19} \div 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$. Поэтому характеристическая температура для электронного движения

$$\Theta_{\text{эл}} = \frac{\Delta E}{k} = \frac{1,6 \cdot (10^{-19} \div 10^{-18})_{\text{Дж}}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} \approx 10^4 \div 10^5 \text{ К}. \quad (3.40)$$

Отсюда следует, что при $T \leq 1000$ К как правило должен быть заселён только основной невозбуждённый электронный уровень и статсумма электронного движения равна статистическому весу g_0 основного уровня. Для большинства двухатомных молекул $g_0 = 1$. Есть и исключения из этого правила.

3.13. Теплоёмкость идеальных газов

По определению теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Подставляя в эту формулу выражение (3.28) для внутренней энергии и разделив на N_A , получим для молекулы

$$C_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V. \quad (3.41)$$

Используя выражение (3.13), из (3.41) вытекает

$$C_V = C_{V,\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}.$$

При очень низких температурах $T \ll \Theta_{\text{пост}}, \Theta_{\text{вр}}, \Theta_{\text{кол}}, \Theta_{\text{эл}}$, когда заселены только самые низкие уровни поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергии, с хорошей точностью можно считать $Z_{\text{пост}} = Z_{\text{вр}} = Z_{\text{кол}} = Z_{\text{эл}} = 1$. Тогда согласно (3.41) имеем $C_V = 0$.

При повышении температуры до $T \approx \Theta_{\text{пост}}$ начинают заселяться возбуждённые уровни поступательного движения. При этом $U_{\text{пост}}$ и $C_{V,\text{пост}}$ начинают монотонно увеличиваться и при $T \gg \Theta_{\text{пост}}$ достигают значений $U_{\text{пост}} = 3/2 kT$ и $C_{V,\text{пост}} = 3/2 k$ как для линейных, так и для нелинейных молекул. Следует ещё раз упомянуть, что для большинства систем поступательная температура крайне мала. Например, для атомов водорода, находящихся в сосуде с $l = 1$ см, $\Theta_{\text{пост}} \approx 10^{-14}$ К.

Дальнейшее повышение температуры до $T \approx \Theta_{\text{вр}}$ приводит к возбуждению вращательных уровней и увеличению вращательной энергии и теплоёмкости от нуля до значений соответственно $1/2 kT$ и $1/2 k$ на каждую вращательную степень свободы. У линейных молекул обе вращательные степени свободы возбуждаются при одной температуре, а у нелинейных молекул с различными главными моментами инерции J_1, J_2, J_3 – при разных температурах. При $T \gg \Theta_{\text{вр}}$ вращательная теплоёмкость линейных молекул становится равной k а нелинейных молекул – равной $3/2 \cdot k$. Для большинства молекул по порядку величины $\Theta_{\text{вр}} = 10$ К.

При увеличении температуры до значений $T = \Theta_{\text{кол}}$ начинают возбуждаться колебательные степени свободы. Энергия одного колебания, отсчитанная от минимума кривой потенциальной энергии, изменяется при этом от $\frac{1}{2} h\nu$ при $T \ll \Theta_{\text{кол}}$ до $\frac{1}{2} h\nu + kT$ при $T \gg \Theta_{\text{кол}}$. Если отсчитывать энергию от нулевого колебательного уровня то её значение даётся формулой (3.28) и для одного нормального колебания получим

$$C_{\text{кол}} = \frac{dU_{\text{кол}}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(k \frac{\Theta_{\text{кол}}}{e^{\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}} - 1} \right) = k \frac{\left(\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T} \right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}} - 1 \right)^2}.$$

Колебательная теплоёмкость на одну степень свободы меняется при этом от $C_{\text{кол}} = 0$ до $C_{\text{кол}} = k$. Если молекула имеет f степеней свободы колебательного движения, то, переходя к молю молекул, запишем вклад всех колебаний в мольную теплоёмкость

$$C_{\text{кол}} = R \cdot \sum_i^f \frac{\left(\frac{\Theta_{i,\text{кол}}}{T} \right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta_{i,\text{кол}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_{i,\text{кол}}}{T}} - 1 \right)^2}.$$

В результате возбуждения всех колебательных степеней свободы теплоёмкость линейных молекул увеличивается на $(3n - 5) \cdot k$, а нелинейных молекул на $(3n - 6) \cdot k$. Можно записать значения предельной теплоёмкости C_V линейных и нелинейных молекул, состоящих из n атомов при температурах $T \gg \Theta_{\text{кол}}$:

Линейная молекула

$$C_V = 3/2 \cdot k + k + (3n - 5) \cdot k = (3n - 2,5) \cdot k.$$

Нелинейная молекула

$$C_V = 3/2 \cdot k + 3/2 \cdot k + (3n - 6) \cdot k = (3n - 3) \cdot k.$$

Для мольных количеств идеального газа в этих условиях имеем

$$\text{Линейные молекулы} \quad C_V = (3n - 2,5) \cdot R. \quad (3.42)$$

$$\text{Нелинейные молекулы} \quad C_V = (3n - 3) \cdot R. \quad (3.43)$$

Как уже отмечалось, для большинства многоатомных молекул значения $\Theta_{I, \text{кол}}$ лежат в интервале температур $50 \div 5000$ К.

Повышение температуры до $T \approx \Theta_{\text{эл}} = (10^4 \div 10^5)$ К могло бы вызвать возбуждение степеней свободы, связанных с электронным движением. Но большинство молекул при таких высоких температурах диссоциирует на атомы. Поэтому, за очень редким исключением, влияние электронного движения на теплоёмкость молекул можно не учитывать.

Из формулы (3.41) видно, что в общем случае выражение для зависимости C_V от T весьма громоздко и для практического использования неудобно, особенно в случае многоатомных молекул. Поэтому результаты теоретического расчёта и экспериментальных измерений теплоёмкости C_V , как уже отмечалось в разделе 1, представляют обычно в виде полиномов

$$C_V = a + bT + cT^2, \quad (3.44)$$

или

$$C_V = a + bT + c' / T^2. \quad (3.45)$$

Коэффициенты a , b , c и c' приводятся в термодинамических справочниках. Их значения зависят от природы газа и могут меняться при переходе от одного температурного интервала к другому. Аналогичные формулы используются при описании зависимости C_V от T для твёрдых тел и жидкостей.

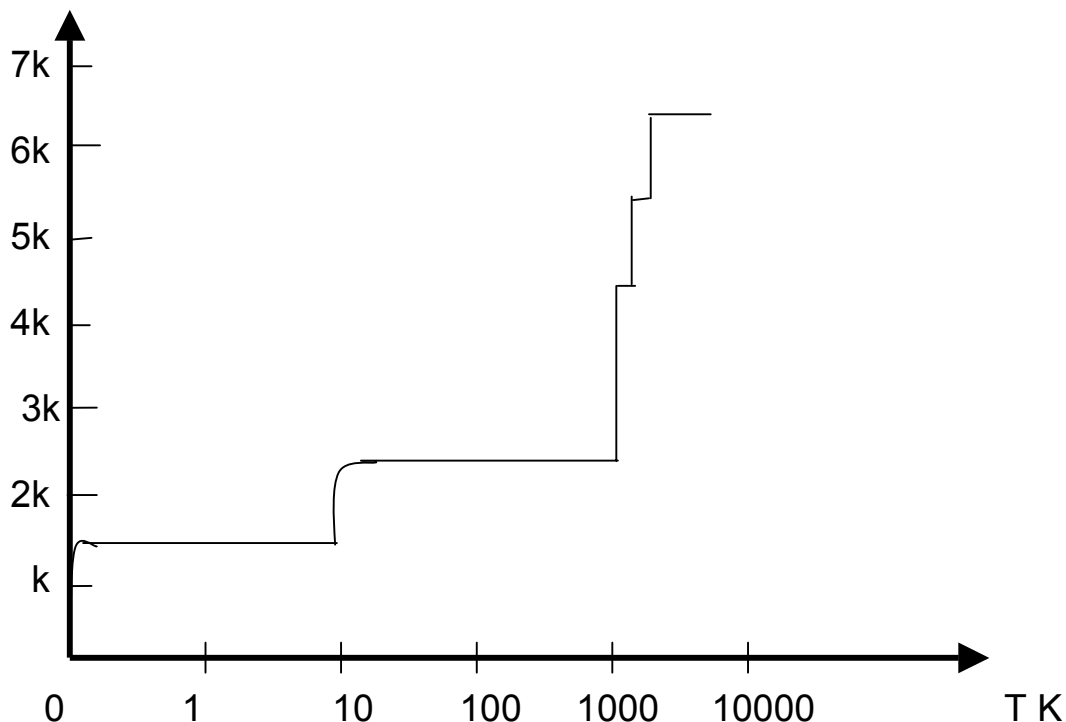


Рис. 3.3. Зависимость теплоёмкости линейной трёхатомной молекулы от температуры.

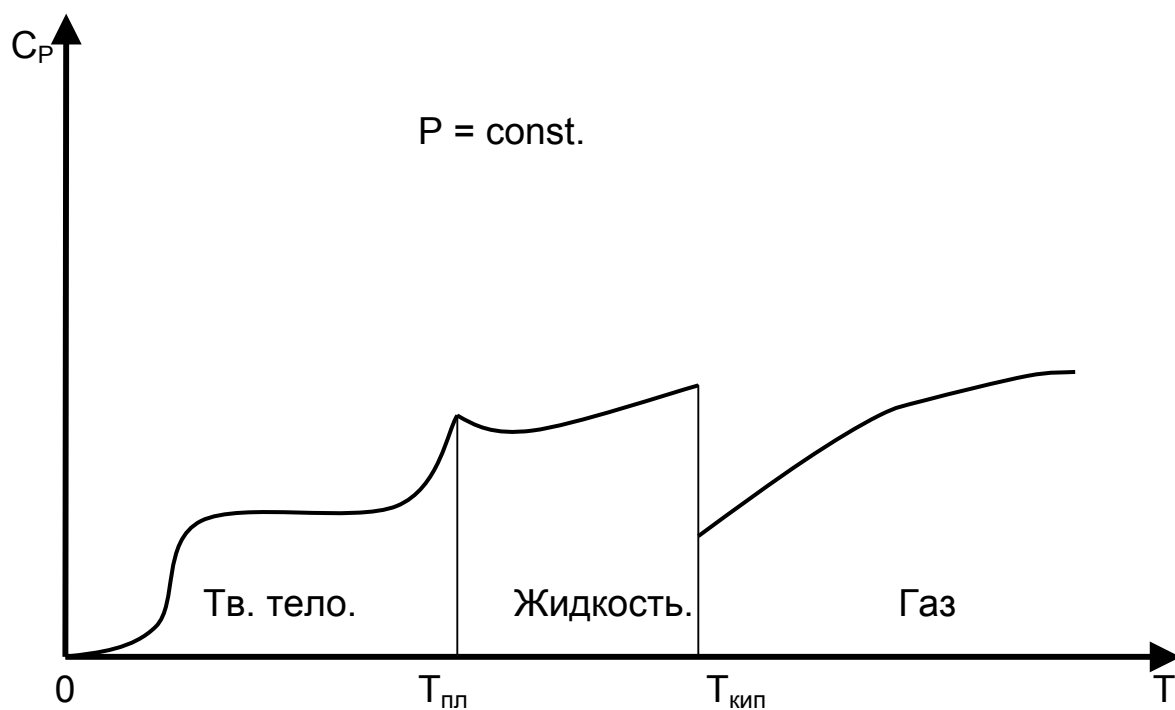


Рис. 3.4. Зависимость молярной теплоёмкости **вещества** от температуры.

3.14. Внутренне вращение в многоатомных молекулах

В некоторые сложные многоатомные молекулы, особенно органические, входят отдельные группы или радикалы, имеющие характер самостоятельных групп. Молекула этана C_2H_6 состоит из двух групп CH_3 . Молекула этилена C_2H_4 представляет собой образование из двух групп CH_2 , а диметилацетилен $H_3C-C\equiv C-CH_3$ содержит две группы CH_3 и углеродный остов. Взаимодействие между водородными атомами приводит к минимуму потенциальной энергии CH_2 и CH_3 групп только при вполне определённой взаимной ориентации. В молекуле этана потенциальная энергия имеет минимум, когда обе группы CH_3 расположены зеркально друг относительно друга. Также минимуму потенциальной энергии будут соответствовать повороты одной группы относительно другой на 120° или на 240° , как показано на рис.3.5.

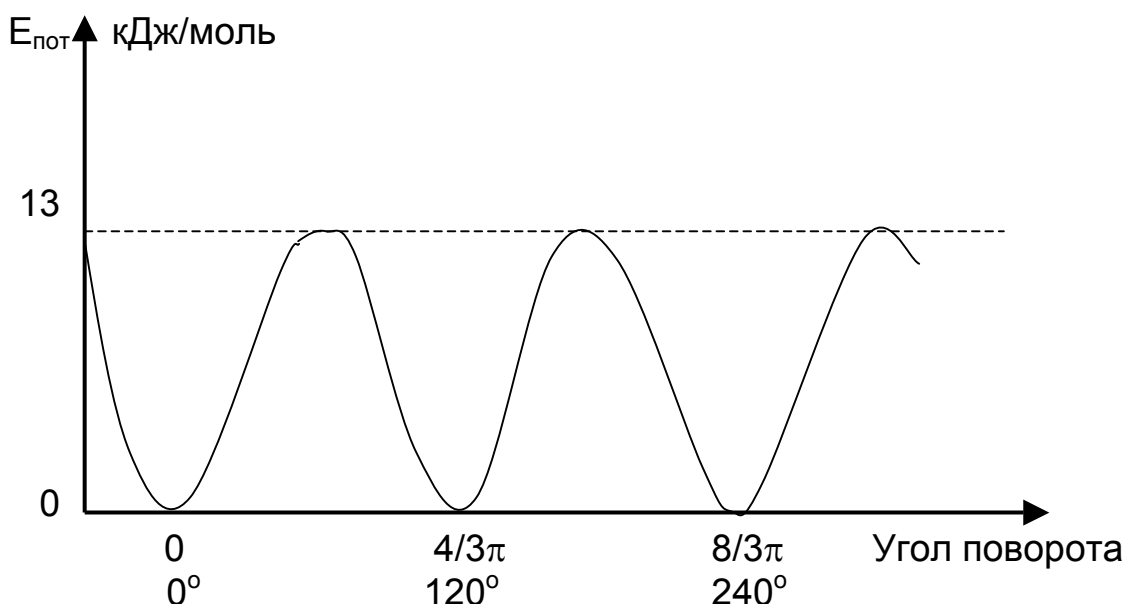


Рис. 3.5. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия CH_3 групп в молекулах этана.

При смещении из положения равновесия, когда одна группа поворачивается относительно другой, потенциальная энергия возрастает и возникает сила, стремящаяся вернуть молекулу в равновесное положение. При этом возникают вращательные колебания вокруг оси молекулы. Величина потенциального барьера, препятствующая внутреннему вращению, достигает, как правило, величины более 10 кДж/моль. Так для этана этот барьер составляет 13,2 кДж/моль, для CH_2 групп в этилене около 50 кДж/моль, для групп CH_3-OH – 11,3 кДж/моль. При 300 К $RT = 2,49$ кДж/моль, поэтому при комнатных температурах в большинстве случаев вращение отдельных групп является заторможенным. Причём для двойных и тройных связей внутреннее вращение почти нацело подавляется. При низких

температурах происходят вращательные колебания небольшой амплитуды. Термодинамические функции для заторможенного вращения определяются с помощью специально составленных таблиц при обязательном знании величины потенциального барьера. Нахождение этой величины из спектроскопических данных весьма затруднительно.

При наличии свободного внутреннего вращения молекулярная вращательная статсумма $Z'_{\text{вр}}$ будет равна

$$Z'_{\text{вр}} = Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{внутр. вр.}}$$

Статсумма внутреннего вращения

$$Z_{\text{внутр.вр}} = \left(\frac{8\pi^3 k T J_{\text{внутр.вр}}}{h \sigma^*} \right)^{1/2}, \quad (3.46)$$

где $J_{\text{внутр.вр}}$ – приведённый момент инерции внутреннего вращения, σ^* – число симметрии внутреннего вращения.

Для случая двух групп, вращающихся относительно одной из осей молекулы, приведённый момент инерции определяется уравнением

$$J_{\text{внутр.вр}} = \frac{J_A \cdot J_B}{J_A + J_B},$$

где J_A и J_B – моменты инерции групп, вращающихся вокруг этой оси.

Число симметрии внутреннего вращения равно числу положений максимального притяжения между атомами и вращающимися группами при повороте на 360° . Например, для этана при повороте одной группы CH_3 относительно другой на 360° вокруг оси C—C водородные атомы трижды занимают положение максимального сближения. Величина $\sigma^* = 3$ в молекуле этана.

После вычисления статсуммы внутреннего вращения по (3.46) вычисляется соответствующий вклад внутреннего вращения в термодинамические величины. Этот вклад прибавляется к соответствующему термодинамическому свойству, обусловленному другими движениями. При наличии свободного вращения часть колебательных степеней свободы молекулы заменяется вращательными. В большинстве случаев вклад внутреннего вращения в термодинамические величины, особенно при умеренных температурах, мал, и его часто можно не учитывать.

3.15. Определение энтропии из калориметрических измерений.

Для обратимых процессов, протекающих при постоянном объёме или при постоянном давлении, изменение энтропии даётся формулами

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обратим}}}{T} = \frac{C_V \cdot dT}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T},$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обратим}}}{T} = \frac{C_P \cdot dT}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Интегрируя эти соотношения, получим

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} = \int_0^T C_V d \ln T, \quad V = \text{const.} \quad (3.47)$$

$$S = \int_0^T \frac{C_P dT}{T} = \int_0^T C_P d \ln T, \quad P = \text{const.} \quad (3.48)$$

Формулы (3.47) и (3.48) устанавливают, что температурная зависимость энтропии определяется теплоёмкостью системы и её температурной зависимостью. Эти формулы являются основными при расчёте энтропии вещества на основе опытных данных. Чтобы использовать (3.47) и (3.48) для расчёта энтропии, нужно знать теплоёмкость данного вещества вплоть до очень низких температур. В этой области температур измерения теплоёмкости вещества затруднительны, поэтому для описания температурной зависимости теплоёмкости можно использовать формулу Дебая

$$C = \alpha \cdot T^3,$$

где α - некоторая постоянная, значение которой можно рассчитать или определить из опыта. Кроме этого нужно знать теплоты фазовых переходов. По этим данным можно вычислить, например, энтропию газа при некоторой температуре T по уравнению

$$S = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P(\text{тв. тело})}}{T} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{P(\text{жидкость})}}{T} dT + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{P(\text{газ})}}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta_i H}{T_i}. \quad (3.49)$$

В (3.49) член $\sum_i (\Delta_i H/T_i)$ характеризует изменение энтропии в результате фазовых переходов и включает в себя изменение энтропии при фазовых превращениях кристаллических модификаций твёрдого тела, плавлении и испарении. Одна из возможных графических иллюстраций приведенной формулы дана на рисунке 3.6.

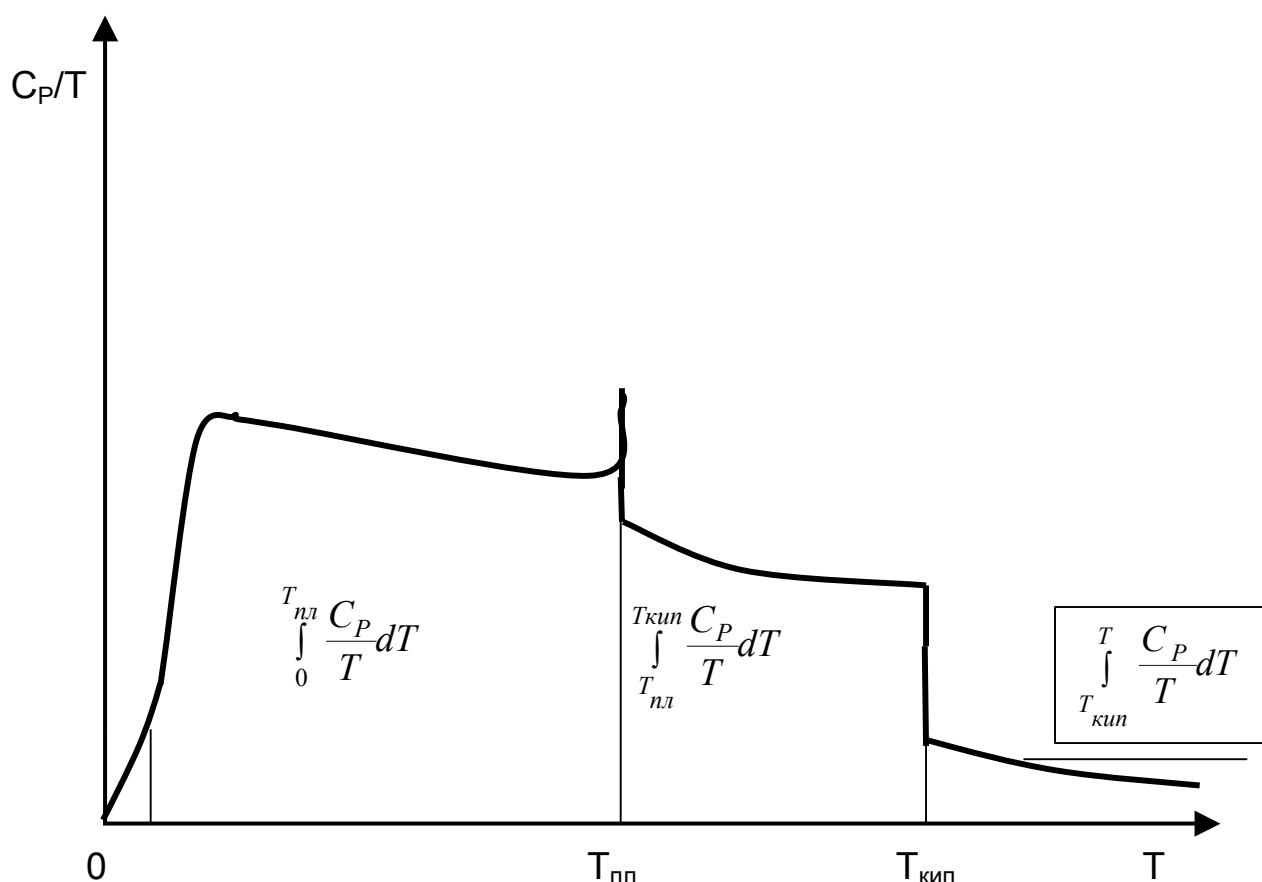


Рис 3.6. Качественная зависимость величины C_p/T от температуры в случае отсутствия фазового перехода в твёрдом состоянии.

Приведём значения вкладов различных движений в энтропию метана и сравним рассчитанную статистическим методом виртуальную энтропию метана с табличным значением, полученным по формуле (3.49)

Таблица 3.2. Виртуальная энтропия метана и значения её составляющих в Дж/(моль·К).

T, K	$S_{\text{пост}}$	$S_{\text{вр}}$	$S_{\text{кол}}$	$S_{\text{эл}}$	$S_{\text{расч}}$	$S_{\text{табл}}$
298,15	143,4	42,3	0,4	0	186,1	186,2
1000	168,6	57,6	21,5	0	247,7	248,1
2000	183,0	66,2	56,7	0	305,9	306,5

3.16. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана.

Связь между энтропией и вероятностью была установлена Больцманом и выражается формулой, носящей имя этого учёного.

Больцман Людвиг (1844 – 1906) – австрийский физик – теоретик, основоположник классической статистической физики. Окончил Венский университет в 1866 г. Основные достижения: распределение молекул по энергиям; кинетическое уравнение газов, связь энтропии физической системы с вероятностью её состояния; доказательство статистического характера второго начала термодинамики; H – теорема Больцмана; теоретически открыл закон теплового излучения Стефана – Больцмана; из термодинамических соображений вывел существование давления света. В течении своей работы терпел непрерывные нападки со стороны противников кинетической теории газов и это вызвало у Больцмана манию преследования. Возможно, поэтому он покончил жизнь самоубийством. На могильной плите нет слов, только знаменитая формула:

$$S = k \cdot \ln W$$

Однако, доказательство этой формулы, данное самим Больцманом, не очень наглядно. Поэтому в разных книгах приводятся доказательства, отличающиеся от доказательства Больцмана и различающиеся между собой. В одном из них предполагается априорная связь между энтропией и вероятностью, потому что эти две величины изменяются в одинаковом направлении. Согласно принципу Клаузиуса, всякая изолированная система эволюционирует так, что её энтропия всегда возрастает. Эта эволюция естественно направлена всегда к более вероятным состояниям. То есть в изолированной системе при самопроизвольном процессе вероятность последовательных состояний системы растёт вместе с энтропией этих состояний. Тогда можно записать

$$S = f(W),$$

где W – вероятность, а f – некоторая возрастающая функция. Вид этой функции можно установить, если использовать свойства энтропии и вероятности. Энтропия системы равна сумме энтропий составляющих систему частей. Вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояния составляющих систему частей. Предположим, что число компонент системы равно двум. Тогда

$$S = S_1 + S_2,$$

$$W = W_1 \cdot W_2,$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум компонентам системы. Отсюда следует

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Продифференцируем последнее уравнение последовательно по W_1 и W_2 . Получим

$$W_2 \cdot f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_1),$$

$$f'(W_1 \cdot W_2) + W_1 \cdot W_2 f''(W_1 \cdot W_2) = 0.$$

Последнее выражение перепишем в виде

$$f'(W) + W \cdot f''(W) = 0.$$

Общее решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$f(W) = a \cdot \ln W + C,$$

где a и C – постоянные интегрирования. Отвлекаясь от постоянной C и учитывая соотношение $f(W) = S$, получим формулу Больцмана

$$S = a \cdot \ln W. \quad (3.50)$$

Энтропия системы в некотором состоянии пропорциональна логарифму вероятности этого состояния.

Это доказательство основано на произвольной гипотезе. Из того, что две величины изменяются всегда в одном и том же направлении не следует обязательная связь между ними. Наличие такой связи серьёзно подтверждалось бы, если перемена направления изменения одной величины влекло бы за собой перемену направления изменения другой. Однако эти две величины в изолированной системе при самопроизвольных процессах могут только возрастать. Ничто не мешает принять и гипотезу о независимом их изменении, так как энтропия не единственная физическая величина, изменяющаяся всегда в одном направлении. Другой пример необратимой эволюции даёт расширяющаяся вселенная и никто не пытается пока связать её с понятием вероятности. Это серьёзный аргумент против безоговорочного принятия основной гипотезы рассмотренного доказательства. Поэтому полученный выше результат можно сформулировать так: *если энтропия*

некоторого состояния и вероятность этого состояния связаны между собой, то соотношение между ними имеет форму (3.50).

В (3.50) фигурирует постоянная « a », которая есть просто коэффициент пропорциональности. Больцман показал, что коэффициент « a » имеет вполне определённое значение. Это обстоятельство свидетельствует о том, что формула (3.50) уже не формальное соотношение, выведенное из произвольной гипотезы, а получает вполне конкретный смысл и сама гипотеза оказывается подтверждённой.

Определение постоянной в формуле Больцмана.

Уточним понятие вероятности W . Рассмотрим идеальный газ, имеющий N молекул и находящийся в состоянии с давлением P и объёмом V . Но знание макроскопического состояния ничего не говорит о положении и скорости каждой молекулы. Это означает, что данное макроскопическое состояние может быть реализовано очень большим числом различных микросостояний. Состояние каждой из N молекул определяется 6-ю параметрами: положение – значениями трёх её координат, скорость – тремя её составляющими по направлению трёх осей координат. Гипотеза молекулярного хаоса или элементарного беспорядка требует независимости параметров каждой молекулы от параметров других молекул. Микроскопическое состояние рассматриваемого газа в данный момент времени определяет совокупность $6N$ параметров. Однако макроскопическое состояние газа зависит от значительно меньшего числа параметров. Это состояние зависит от кинетической энергии молекул, а не от направления их скоростей, и с другой стороны из-за одинаковости молекул перестановка их кинетических энергий не меняет макроскопического состояния газа.

Данное макроскопическое состояние может быть реализовано некоторым числом микросостояний. Микросостояние означает некоторое распределение, где каждая различимая (по Больцману) молекула имеет данную кинетическую энергию и все микросостояния, согласно гипотезе, равновероятны. Ясно, что из двух состояний то, которое может быть реализовано с помощью большего числа микросостояний, имеет большую вероятность. **Термодинамическая вероятность состояния W выражается числом микросостояний, позволяющих реализовать это состояние.** Величину W иногда называют статистическим весом или просто вероятностью состояния.

Предположим, что соотношение (3.50) универсальное и коэффициент a имеет одно и то же значение для всех процессов, сопровождающихся изменением энтропии. Тогда значение a , полученное при исследовании выбранного процесса, можно подставить в (3.50). что придаст ему необходимую определённость.

Рассмотрим идеальный газ, содержащий 2 моля, т. е. $2N$ молекул, в сосуде объёма $2V$. Мысленно разделим сосуд на две равные части А и В. Перегородок в сосуде нет. Рассмотрим только положения молекул, т.е. их распределение между этими частями сосуда. Молекулы все одинаковы и каждое распределение определяется числом молекул n , находящихся в части А. Число молекул в части В равно тогда $2N - n$. Состояние, определяемое числом молекул n в части А, может быть реализовано с помощью микросостояний, число которых определяется числом сочетаний из $2N$ молекул по n

$$W = C_{2N}^n = \frac{(2N)!}{(2N-n)!n!}.$$

Значение W максимально при $N = n$, т.е. при равномерном распределении газа между частями А и В. Такое распределение наиболее вероятно. Число микросостояний, позволяющих его реализовать, равно

$$W = C_{2N}^N = \frac{(2N)!}{(N!)^2}.$$

Следовательно, всякое распределение, в котором число n отлично от N будет стремиться к такому распределению, когда $n = N$.

Возьмём в качестве начального состояния очень маловероятное, когда все молекулы сосредоточены в части А сосуда. Получим для такого состояния $W_1 = 1$. Конечное, наиболее вероятное состояние, как показано выше, имеет вероятность

$$W_2 = \frac{(2N)!}{(N!)^2}.$$

Подставляя эти два значения термодинамической вероятности в (3.50), получим

$$S_2 - S_1 = a(\ln W_2 - \ln W_1) = a \left(\ln \frac{(2N)!}{(N!)^2} - \ln 1 \right).$$

Используя приближённую формулу Стирлинга при больших N [$\ln(N!) = N(\ln N - 1)$], находим

$$S_2 - S_1 = a[\ln(2N)! - 2\ln(N!)] = 2aN \ln 2.$$

В то же время при изотермическом процессе расширения двух молей идеального газа от объёма V к объёму $2V$ изменение энтропии равно

$$S_2 - S_1 = 2R \ln 2.$$

Приравнявая эти два изменения энтропии, и учитывая, что $N = N_A$, получим

$$a = \frac{R}{N_A} = k,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К есть постоянная Больцмана. Подставляя это значение « a » в (3.50) получаем

$$S = k \cdot \ln W. \tag{3.51}$$

Энтропия, соответствующая данному состоянию, равна произведению постоянной Больцмана на натуральный логарифм термодинамической вероятности этого состояния. Приведённое доказательство нельзя считать общим, так как оно выполнено для довольно простого случая. Было рассмотрено только пространственное распределение молекул, а не их кинетические энергии. Но последовательное усложнение рассматриваемой системы всё равно приводит к соотношению (3.51).

4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.

Равновесие, для достижения которого необходимо изменение **лишь межмолекулярных взаимодействий в системе**, называется физическим равновесием. К числу таких можно отнести фазовые равновесия в гетерогенных системах: пар – жидкость, пар – твёрдое тело, жидкость – твёрдое тело, две кристаллические модификации. Физическая адсорбция, распределение растворённого вещества между несмешивающимися жидкостями, растворение газа, жидкости, твёрдого тела в другой жидкости тоже приводят к достижению физического равновесия в термодинамической системе.

4.1. Условие равновесного распределения компонента между фазами.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из нескольких фаз, содержащих различные вещества. Система находится в равновесии при P и $T = \text{const}$. Предположим, что в этих условиях небольшое количество dn_i вещества "i" переходит из фазы Φ_1 в фазу Φ_2 , причём равновесие в системе сохраняется.

Условие равновесия при P и $T = \text{const}$, это постоянство термодинамического потенциала, т.е.

$$dG_{\Phi_1} + dG_{\Phi_2} = 0,$$

или

$$- \mu_{i,\Phi_1} \cdot dn_i + \mu_{i,\Phi_2} \cdot dn_i = 0,$$

откуда

$$\mu_{i,\Phi_1} = \mu_{i,\Phi_2}. \quad (4.1)$$

Таким образом, **условие равновесия двух фаз Φ_1 и Φ_2 по отношению к веществу "i" – равенство химических потенциалов вещества "i" в обеих фазах.** Если химический потенциал вещества "i" в фазе Φ_1 не равен химическому потенциалу того же вещества в фазе Φ_2 , то вещество будет переходить из одной фазы в другую. Такой процесс будет самопроизвольным. Он приближает систему к равновесию.

При P и $T = \text{const}$ в самопроизвольном процессе потенциал Гиббса системы должен уменьшаться, т. е.

$$dG = dG_{\Phi_1} + dG_{\Phi_2} < 0.$$

Если малое количество dn_i вещества "i" переходит из фазы Φ_2 в фазу Φ_1 , то

$$\mu_{i,\Phi 1} \cdot dn_i - \mu_{i,\Phi 2} \cdot dn_i < 0,$$

что соответствует неравенству

$$\mu_{i,\Phi 2} > \mu_{i,\Phi 1}.$$

Следовательно, вещество "i" самопроизвольно переходит из фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу, где его химический потенциал ниже. Этот процесс продолжается до выравнивания химических потенциалов вещества "i" в обеих фазах.

4.2. Правило фаз Гиббса

Если система, состоящая из нескольких фаз, содержит более одного компонента, то условие равновесия – это равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. Рассмотрим закрытую систему, которая состоит из "Ф" фаз, обозначаемых а, в, ..., Ф, и содержит "К" компонент, обозначаемых 1, 2, ..., К. Система находится в равновесии при $P, T = \text{const}$, причём температура и давление равны во всех фазах. Понятия "фаза" и "компонент" определим несколько позже.

Подсчитаем полное число переменных, которые нужно задать (знать) для однозначного определения состояния системы. Состав одной фазы определяется (К – 1) концентрациями. Одна концентрация определяется из очевидного соотношения $\sum_{i=1}^K C_i = 1$ для каждой фазы.

Следовательно, чтобы задать состав "Ф" фаз нужно задать $\Phi \cdot (K - 1)$ значений концентраций. Кроме состава нужно задать Р и Т, чтобы полностью задать состояние системы. Если на равновесие не влияют другие факторы (например, электрические или поверхностные), то

$$\text{Полное число переменных} = \Phi \cdot (K - 1) + 2.$$

Теперь определим количество уравнений, которые можно составить для нахождения этих переменных. В равновесии это уравнения равенства химических потенциалов компонент вида (4.1) в различных фазах:

$$\begin{aligned} \mu_{1,a} &= \mu_{1,b} = \dots = \mu_{1,\Phi}, \\ \mu_{2,a} &= \mu_{2,b} = \dots = \mu_{2,\Phi}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_{K,a} &= \mu_{K,b} = \dots = \mu_{K,\Phi}. \end{aligned}$$

Здесь в каждой строке ($\Phi - 1$) независимых уравнений, а всего строчек K . Следовательно, имеется $K \cdot (\Phi - 1)$ уравнений, которые определяют $K \cdot (\Phi - 1)$ переменных. Число переменных, которые остались неопределёнными равно:

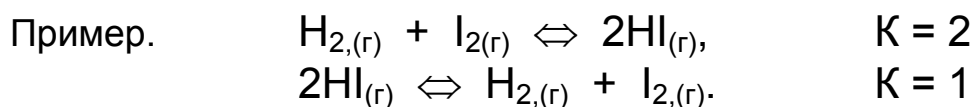
$$[\Phi \cdot (K - 1) + 2] - K \cdot (\Phi - 1) = K + 2 - \Phi.$$

Таким образом, можно произвольно задавать значения $K + 2 - \Phi$ переменных не разрушая систему, т.е. не изменяя числа фаз. Число степеней свободы системы " f " равно

$$f = K + 2 - \Phi. \quad (4.2)$$

Равенство (4.2) называется **правилом фаз Гиббса**. Нужно более точно определить понятия "компонент" и "фаза".

Компоненты – это минимальное число веществ, из которых можно построить систему. Если в системе не идут реакции, то количество компонент равно числу веществ в системе. Если идут реакции, то число компонент – это число веществ минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ.



Фаза – сумма телесных комплексов, обладающие одними и теми же термодинамическими характеристиками и химическим составом и отделённые поверхностью раздела от других фаз.

Максимальное число фаз в системе реализуется при $f = 0$. При одном компоненте в системе $\Phi_{\text{макс}} = 3$, если $K = 2$, то $\Phi_{\text{макс}} = 4$.

Если допустить, что один из компонентов отсутствует в одной из фаз, то это не отразится на числе степеней свободы. Исчезнет одно из уравнений $\mu_{i,a} = \mu_{i,x}$, но одновременно необходимо ввести условие отсутствия " i " в фазе X , т.е. $N_{i,x} = 0$. Общее число уравнений при этом останется неизменным, и правило фаз сохранит свою форму. Например, газовая фаза не содержит солевых компонент.

В случае, если рассматривается система только из конденсированных фаз (ж. или ж. + т.), давление столь слабо влияет на объёмы фаз и распределение компонент по фазам, что это не влияет на превращения в системе. В этом случае правило фаз Гиббса записывается так

$$f = K + 1 - \Phi. \quad (4.3)$$

4.3. Фазовые переходы в однокомпонентной системе. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Если система содержит две фазы Φ_1 и Φ_2 , состоящих из одного вещества, то такая система при заданных T и P будет находиться в равновесии при условии (4.1)

$$\mu_{\Phi_1} = \mu_{\Phi_2}.$$

Индекс, обозначающий вещество, опущен, так как фазы состоят из одного вещества. В этом частном случае $\mu_i = G_{i,m}$, т.е. химический потенциал равен термодинамическому потенциалу одного моля чистого вещества. Условие равновесия можно записать и так

$$G_{\Phi_1,m} = G_{\Phi_2,m}.$$

Изменим на бесконечно малую величину температуру и давление, сохранив состояние равновесия. Тогда суммарное изменение потенциала Гиббса будет равно нулю, т.е.

$$dG_{\Phi_1,m} = dG_{\Phi_2,m}.$$

При фазовых переходах в однокомпонентной системе состав не меняется, поэтому

$$\begin{aligned} dG_{\Phi_1,m} &= V_{\Phi_1}dP - S_{\Phi_1}dT, \\ dG_{\Phi_2,m} &= V_{\Phi_2}dP - S_{\Phi_2}dT. \end{aligned}$$

Приравняв правые части в этих равенствах, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\Phi_2} - S_{\Phi_1}}{V_{\Phi_2} - V_{\Phi_1}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (4.4)$$

В уравнении (4.4) ΔS – прирост энтропии при переходе одного моля вещества из фазы Φ_1 в фазу Φ_2 при P и $T = \text{const}$. В этих условиях $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$ и, следовательно

$$\Delta S = \frac{H_{\Phi_2} - H_{\Phi_1}}{T} = \frac{\Delta H}{T},$$

где ΔH – молярная скрытая теплота фазового перехода, проходящего при температуре T . Тогда окончательно получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) даёт зависимость давления фазового перехода от температуры для любых двух фаз, образуемых одним веществом. Соотношение (4.5) известно как уравнение Клапейрона - Клаузиуса. Оно точно и применимо к любому фазовому переходу. Фазовые диаграммы $P = f(T)$ и $P = f(V)$ однокомпонентных систем изображены на рис. 4.1 и 4.2.

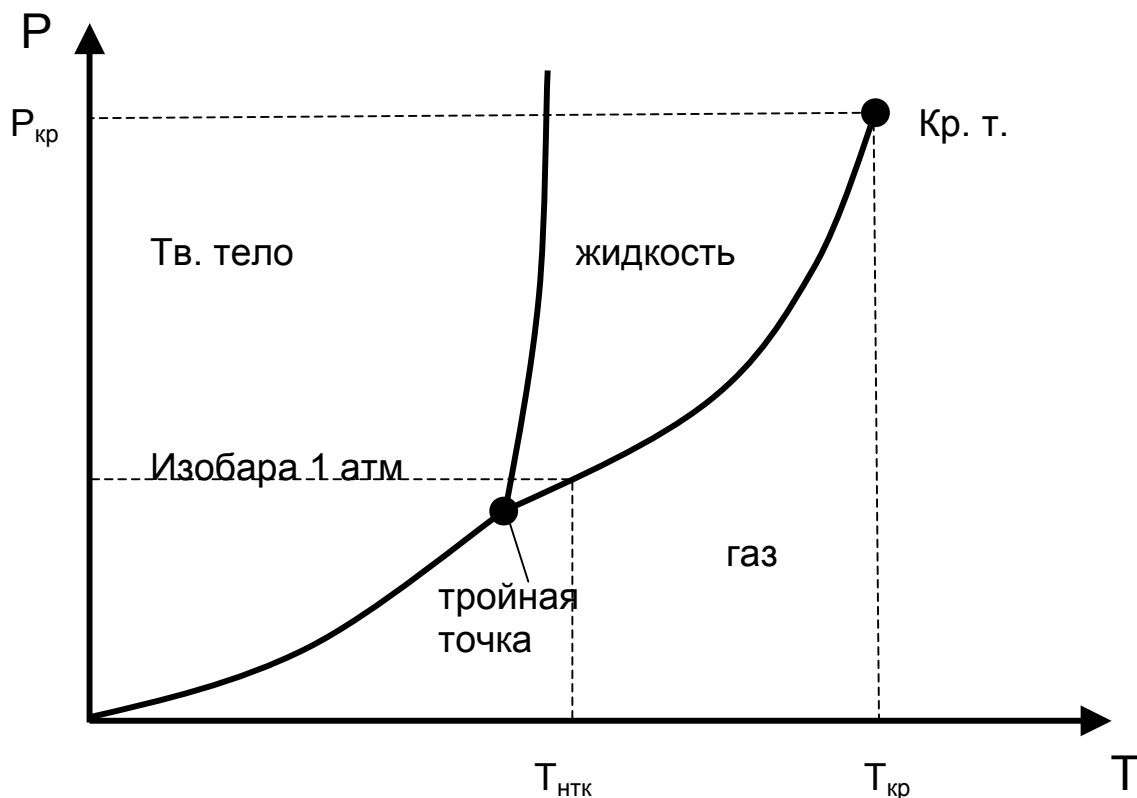


Рис 4.1. $P - T$ диаграмма фазового равновесия *нормального* вещества, плотность твёрдой фазы которого выше плотности жидкой фазы.

4.4 Стабильность фаз

Химический потенциал фаз должен быть одинаков, когда система находится в равновесии. Обозначим химические потенциалы твёрдой, жидкой и газообразной фаз как $\mu_{\text{тв}}$, $\mu_{\text{ж}}$ и $\mu_{\text{г}}$. Зависимость этих потенциалов от температуры при постоянном давлении даётся формулой

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m. \quad (4.6)$$

В однокомпонентной системе $\mu = G_m$, а S_m – энтропия одного моля вещества, величина всегда положительная. Можно сразу же сделать вывод, что при повышении температуры химический потенциал понижается. Соответствующий градиент химического потенциала больше для газа, чем для жидкости, больше для жидкости, чем для твёрдого тела, так как $S_{m,\text{тв}} < S_{m,\text{ж}} < S_{m,\text{г}}$. Эти выводы дают возможность нарисовать качественный график (рис. 4.3.) зависимости химического потенциала от температуры для трёх возможных фаз однокомпонентной системы.

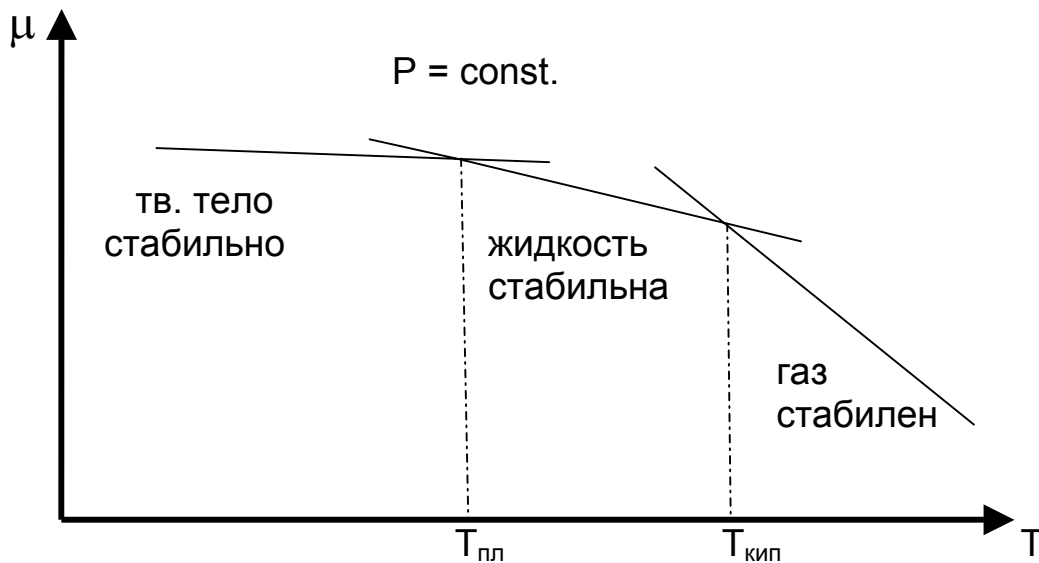


Рис. 4.3. Зависимость химического потенциала от температуры для трёх фаз в однокомпонентной системе.

График показывает области температур, в которых каждая фаза наиболее стабильна. При высоких температурах наиболее стабилен газ, но при температуре кипения $T_{\text{кип}}$ химический потенциал газа становится выше химического потенциала жидкости, и тогда жидкость более стабильна. При дальнейшем понижении температуры жидкость достигает точки $T_{\text{пл}}$, где наиболее стабильна твёрдая фаза, и жидкость

замерзает. В этой точке $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{тв}}$ и она называется **точкой плавления**. Температура при данном давлении, при которой химический потенциал газа равен химическому потенциалу жидкости, называется **точкой кипения** при данном давлении.

С помощью этого рисунка можно показать, что точки кипения и плавления зависят от давления. Химический потенциал зависит от давления следующим образом

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m. \quad (4.7)$$

При повышении давления химический потенциал увеличивается, так как мольный объём V_m – положительная величина. Это увеличение гораздо больше для газа, чем для жидкости или твёрдого тела. Мольный объём газа примерно в 1000 раз больше мольного объёма жидкости или твёрдого тела. Для большинства веществ мольный объём жидкости больше мольного объёма твёрдого тела (кроме воды, висмута, галлия и некоторых сплавов). В этих случаях при увеличении давления химический потенциал жидкости увеличивается несколько больше, чем потенциал твёрдой фазы. Эти изменения показаны на рисунке 4.4. При повышении давления очень заметно повышается точка кипения и наблюдается небольшое повышение точки плавления.

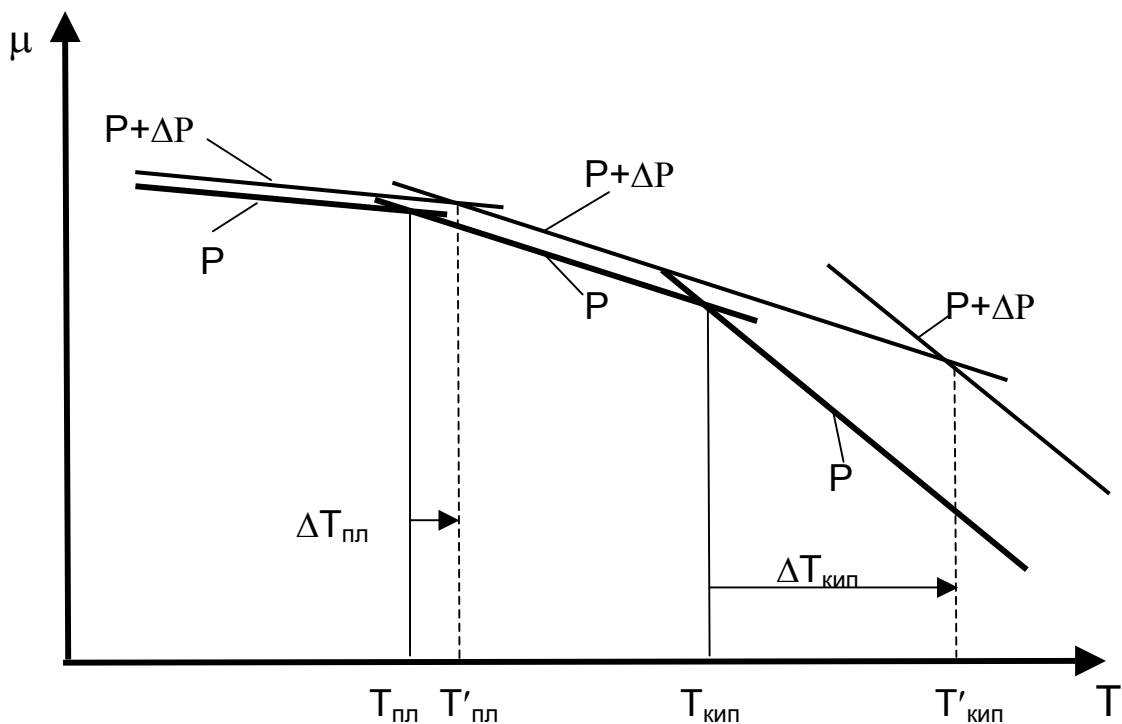


Рис. 4.4. Влияние давления на химический потенциал и точки кипения и плавления вещества.

4.5 Фазовый переход твёрдое тело – жидкость.

Плавлению соответствует мольная энтальпия плавления $\Delta H_{пл,м}$. Оно происходит при некоторой температуре $T_{пл}$. Поэтому мольная энтропия плавления равна $\Delta H_{пл,м}/T_{пл}$ и тогда уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно записать в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл,м}}{T_{пл} \cdot \Delta V_{пл,м}},$$

где $\Delta V_{пл,м}$ – изменение мольного объёма при плавлении. Изменение энтальпии при плавлении положительно, изменение мольного объёма тоже положительно (за некоторым исключением) и всегда невелико. Поэтому наклон $P(T)$ велик и для *нормальных* веществ положителен. Для аномальных веществ, таких как вода, висмут, галлий он отрицателен, так как отрицательна величина $\Delta V_{пл,м}$. Если предположить, что $\Delta H_{пл}$ и $\Delta V_{пл}$ не зависят от температуры и давления, то интегрирование последнего выражения даёт уравнение кривой для равновесия твёрдое тело – жидкость:

$$P = P_1 + \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta V_{пл}} \cdot \ln \frac{T}{T_1}, \quad (4.8)$$

где P_1 и T_1 – давление и температура в некоторой точке на этой линии. Уравнение (4.8) может предсказать температуру плавления при изменении давления.

4.6 Фазовый переход твёрдое тело – газ.

В этом случае в качестве скрытой теплоты фазового перехода выступает энтальпия сублимации $\Delta H_{субл} = \Delta H_{пл} + \Delta H_{исп}$. Изменение мольного объёма при сублимации можно представить в виде

$$\Delta V_{субл} = V_{газ} - V_{тв} \cong V_{газ} = \frac{RT}{P}.$$

Подставив эти значения в уравнение (4.5), получим

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{субл}}{RT^2},$$

или проинтегрировав в приближении независимости энтальпии сублимации от давления, получим

$$P = P_1 \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{субл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\}. \quad (4.9)$$

Энтальпия сублимации больше энтальпии испарения и, следовательно, наклон кривой сосуществования твёрдое тело – газ будет круче, чем аналогичной кривой жидкость – газ.

4.7 Фазовый переход жидкость – газ.

Мольный объём жидкости примерно в 1000 раз меньше мольного объёма газа, поэтому им можно пренебречь. Пар можно считать идеальным газом. Грубо можно оценить величину dP/dT , применив правило Трутона [$\Delta S_{\text{исп}} \approx 89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$].

$$\frac{dP}{dT} = \frac{89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{22,4 \text{ л}/\text{моль}} = \frac{89}{22,4 \cdot 10^{-3}} \text{ Па} \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ атм}/\text{К}.$$

Для dT/dP будем иметь величину $\approx 25 \text{ К}/\text{атм}$. Это означает, что изменение давления на 1 атм изменяет точку кипения на 25 К.

В приближении идеального газа уравнение Клапейрона – Клаузиуса примет вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

В диапазоне температур от тройной точки до НТК можно принять $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависящей от температуры. Тогда после интегрирования получим

$$P = P_1 \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\}, \quad (4.10)$$

где P_1 и T_1 – параметры некоторой точки на кривой сосуществования жидкость – газ. Уравнение (4.10) даёт довольно простой метод определения теплоты испарения по измерению температурной зависимости давления насыщенных паров. Надо иметь в виду, что теплота испарения после НТК начинает сильно зависеть от температуры, достигая нуля в критической точке.

4.8 Примеры фазовых диаграмм

Поведение термодинамической системы можно отобразить с помощью диаграмм, по осям которых откладываются термодинамические параметры или функции состояния. **Фазовые диаграммы** дают представление о фазовом состоянии вещества. Каждая точка такой диаграммы даёт значения термодинамических параметров и показывает фазовое состояние вещества. Фазы, существующие в равновесии одновременно, называются **сосуществующими фазами**. Линия, отражающая на фазовой диаграмме состояния сосуществующих фаз, называется кривой фазового равновесия.

Приведём примеры некоторых фазовых диаграмм в координатах $P - T$:

1) Фазовая диаграмма воды, Рис. 4.5.

Ввиду широкого диапазона давлений, в котором сосуществуют различные фазы воды ($10^{-4} \div 3 \cdot 10^4$ атм), $P - T$ диаграмма изображена двумя частями и не в масштабе. Вода относится к аномальным веществам, у которых линия сосуществования твёрдое тело – жидкость имеет отрицательный наклон. К ним относятся ещё висмут, галлий и некоторые сплавы. Твёрдая фаза этих веществ плавают в жидкой, т. е. объём моля твёрдой фазы больше объёма моля жидкости. Все остальные вещества относятся к нормальным. Температура плавления воды до ~ 2000 атм уменьшается с ростом давления. Температура плавления льда при 1 атм на $0,01$ градуса меньше температуры тройной точки и составляет $273,15$ К (0°C). В твёрдом состоянии вода имеет шесть различных кристаллических модификаций льда. Рост давления приводит к изменению связей вода – вода и появлению шести фаз льда. В условиях земной поверхности встречается лишь одна модификация льда (лёд I), так как остальные модификации существуют при давлениях выше 2000 атм. На рисунке нет области льда IIY, существующего при давлении более 25000 атм и плавящегося при температуре от ~ 360 К и выше. Области льда IY нет, поскольку последующие эксперименты не подтвердили существование этой фазы, и нумерация льдов является курьёзным отражением этой ошибки.

$P, 10^3 \text{ атм}$

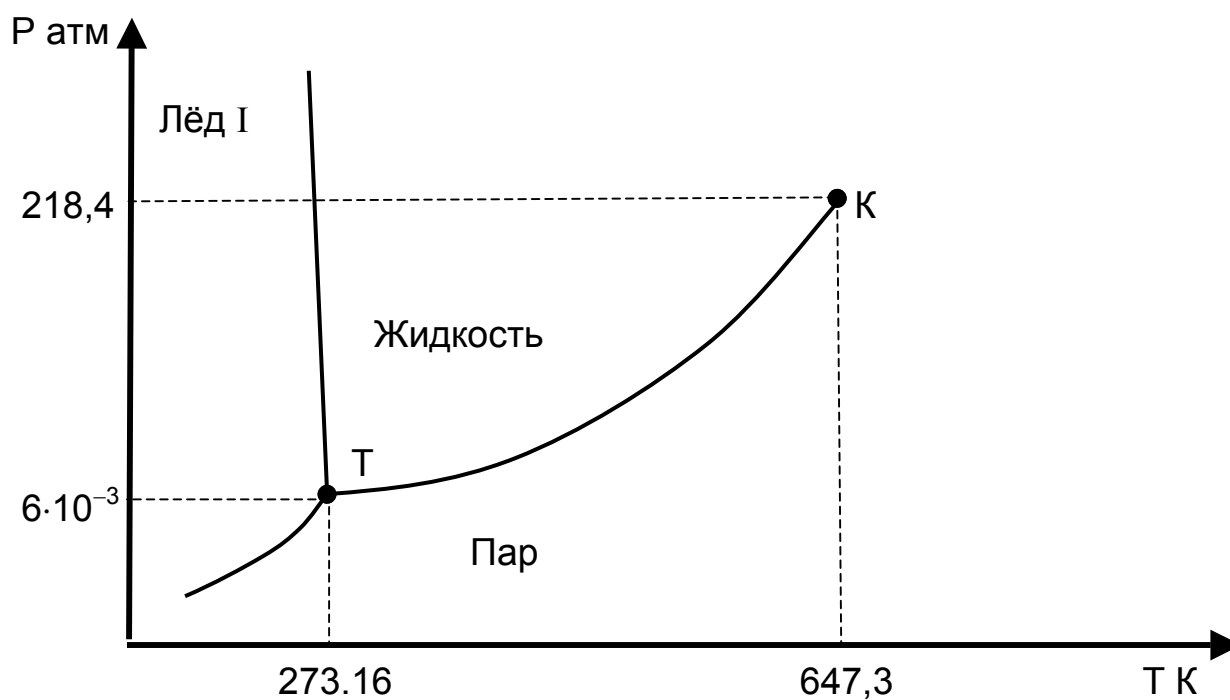
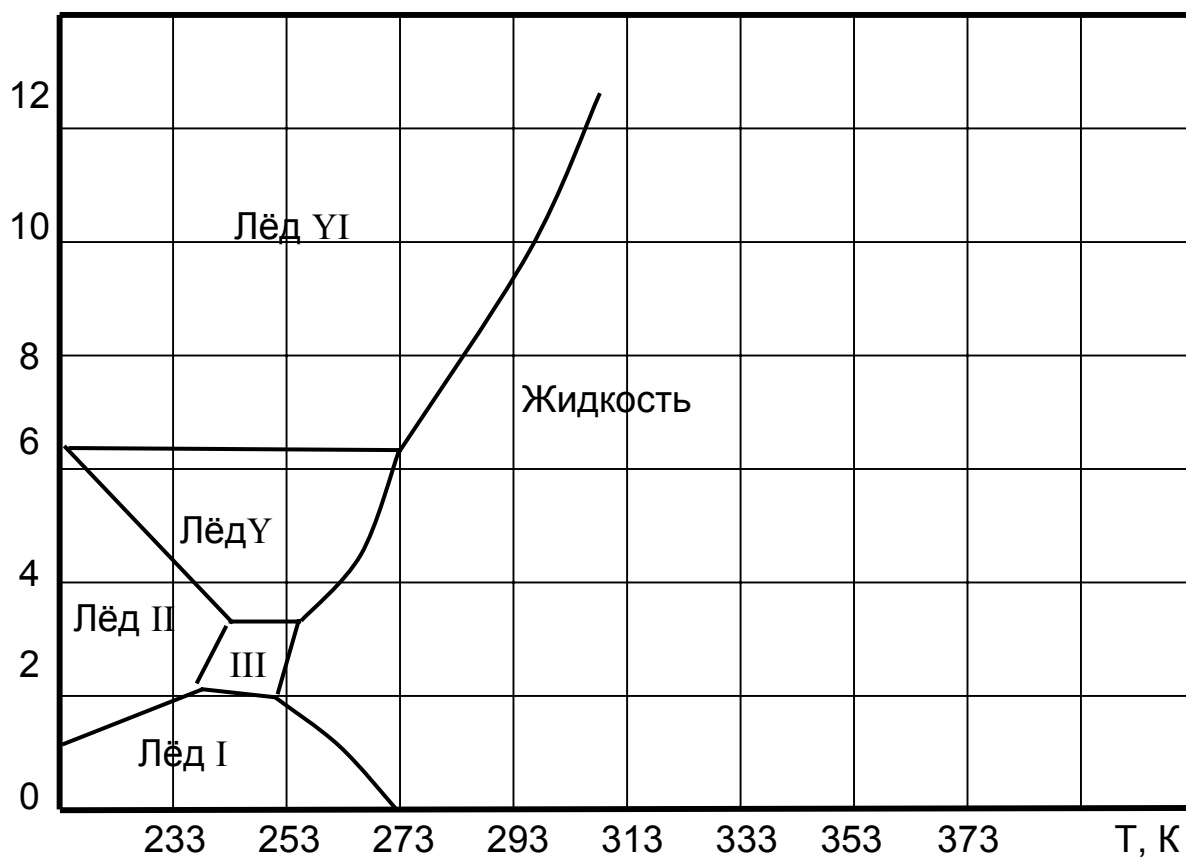


Рис. 4.5. $P - T$ фазовая диаграмма воды. При давлении выше 2000 атм. имеются ещё пять модификаций льда.

2. Фазовая диаграмма серы. Рис 4.6.

В плоскости $P - T$ сплошные линии делят диаграмму на четыре области, соответствующие пару, жидкости и двум кристаллическим модификациям серы. В точках 1, 2 и 3 в равновесии сосуществуют три фазы. Однако из четырёх фаз можно составить четыре сочетания по три, т.е. сера может иметь ещё одну тройную точку. Это точка 4 равновесного сосуществования перегретых кристаллов серы ромбической, переохлаждённой жидкой серы и равновесных с ними паров, пересыщенных относительно серы моноклинической. Подобная система метастабильна. Она состоит из трёх фаз, которые равновесны между собой благодаря равенству их химических потенциалов. Но все эти фазы термодинамически неравновесны, так как при температуре T_4 может существовать ещё одна фаза с более низким химическим потенциалом (сера моноклиническая). Также метастабильными относительно серы моноклинической являются двойные равновесия на линиях 4–1, 4–2 и 4–3.

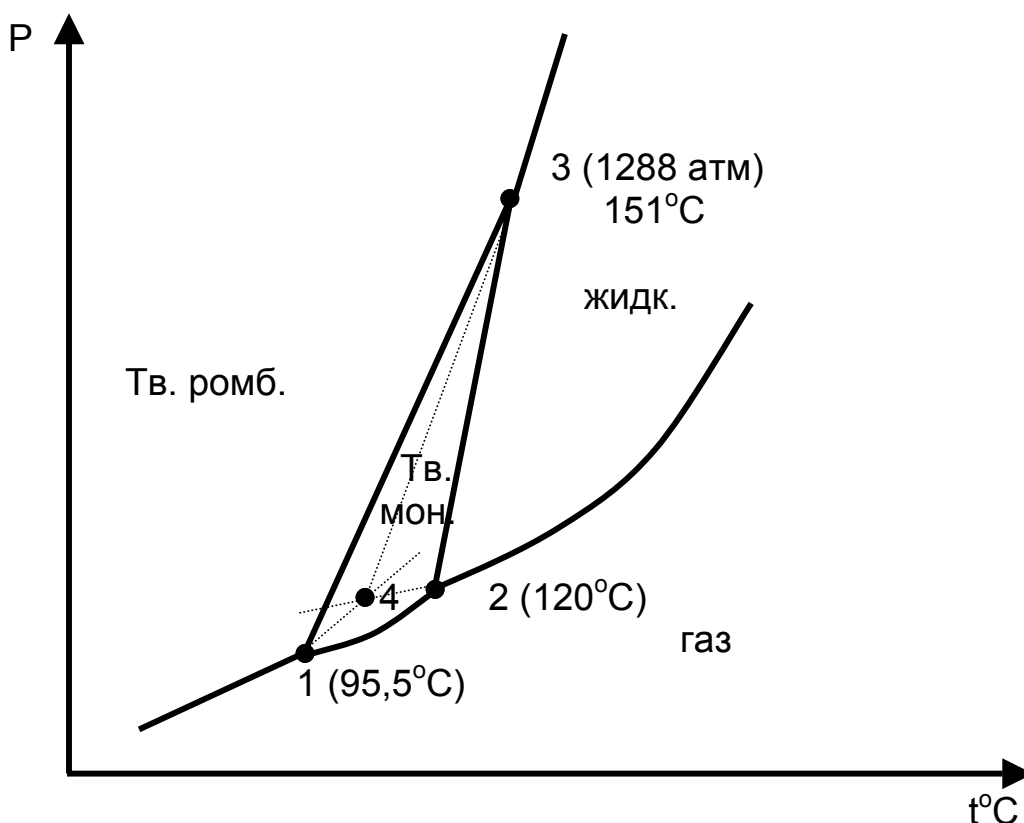


Рис 4.6. Фазовая $P - T$ диаграмма серы (схема).

3. Фазовая диаграмма углерода. Рис 4. 7.

Фазовая диаграмма углерода плохо изучена, поскольку разные фазы становятся стабильными при экстремальных температурах и давлениях. Получение значений равновесных температур и давлений сосуществующих фаз сопровождается труднопреодолимыми экспериментальными проблемами. Газообразный углерод стабилен только при температурах выше 4000 К. Жидкий углерод можно получить примерно при 4500 К и давлениях порядка 1000 атм. Алмазная фаза становится стабильной при давлениях выше 10^4 атм и температурах до 1000 К. При стандартных условиях стабилен только графит, а алмаз метастабилен. При высоких температурах он легко превращается в графит. При комнатной температуре это превращение идёт с ничтожной скоростью и алмаз сохраняет свою структуру сколь угодно долго. Для получения алмаза недостаточно просто повысить давление графита. Процесс превращения графита в алмаз идёт чрезвычайно медленно. Для промышленного получения алмаза предпочтительнее получить жидкий углерод и охладить его при давлении выше давления фазового перехода графит – алмаз. Для ускорения процесса применяются катализаторы.

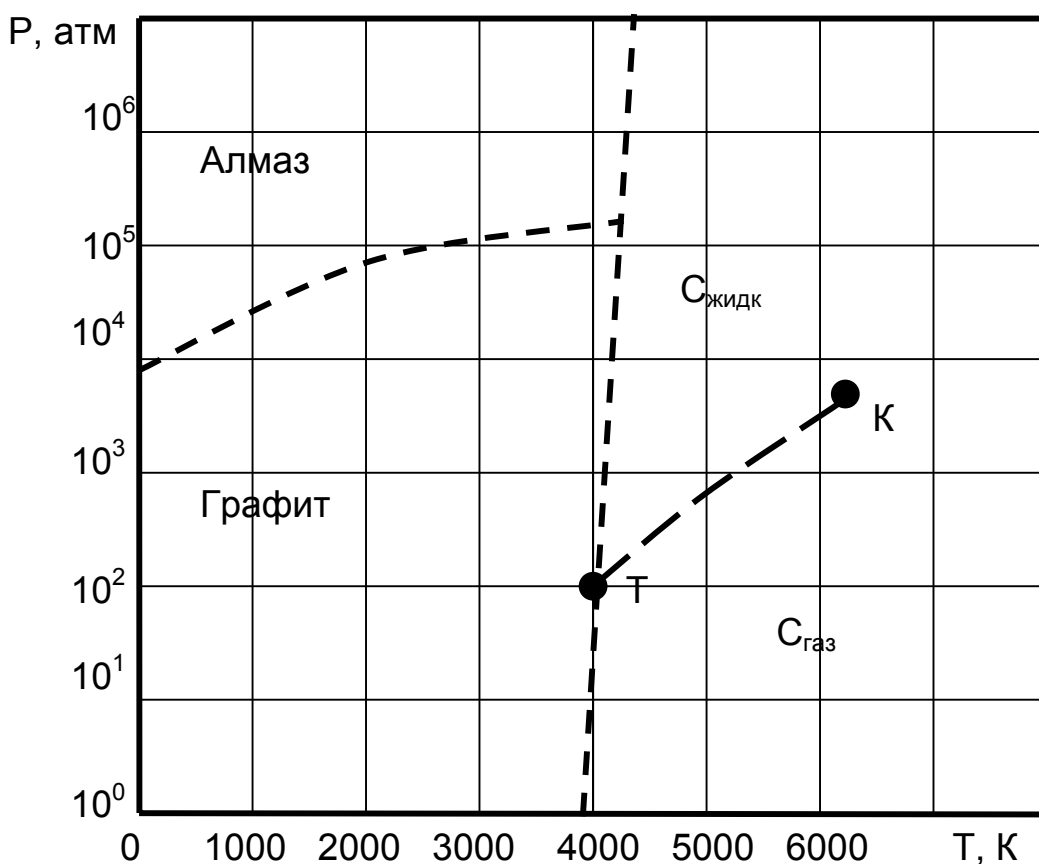


Рис. 4.7. Фазовая P – T диаграмма углерода.

Параметры тройной точки: $T \approx 4000$ К, $P = 105$ атм

Параметры критической точки: $T_{кр} \approx 6000$ К, $P_{кр} \approx 6800$ атм.

4. Фазовая диаграмма гелия. Рис. 4.8.

Гелий сжижается при самой низкой температуре среди известных газов. $T_{\text{НТК}}$ гелия равна 4,2 К. При невысоких давлениях гелий остаётся жидким вплоть до 0 К. Твёрдый гелий может существовать при давлениях выше 16 атм. Нормальный жидкий гелий (He I) при охлаждении ниже 2,17 К и давлении меньше атмосферного переходит в новую модификацию. Эта модификация называется He II и обладает сверхтекучестью, т. е. отсутствием вязкости. Точка перехода He I в He II носит название λ -точки. Линия, соединяющая λ -точки при разных давлениях называется λ -линией. Особенностью гелия является отсутствие тройной точки. Линии фазового перехода жидкость – газ и твёрдая фаза – жидкость нигде не пересекаются, даже при самых низких температурах, которые могут быть достигнуты (10^{-7} К)

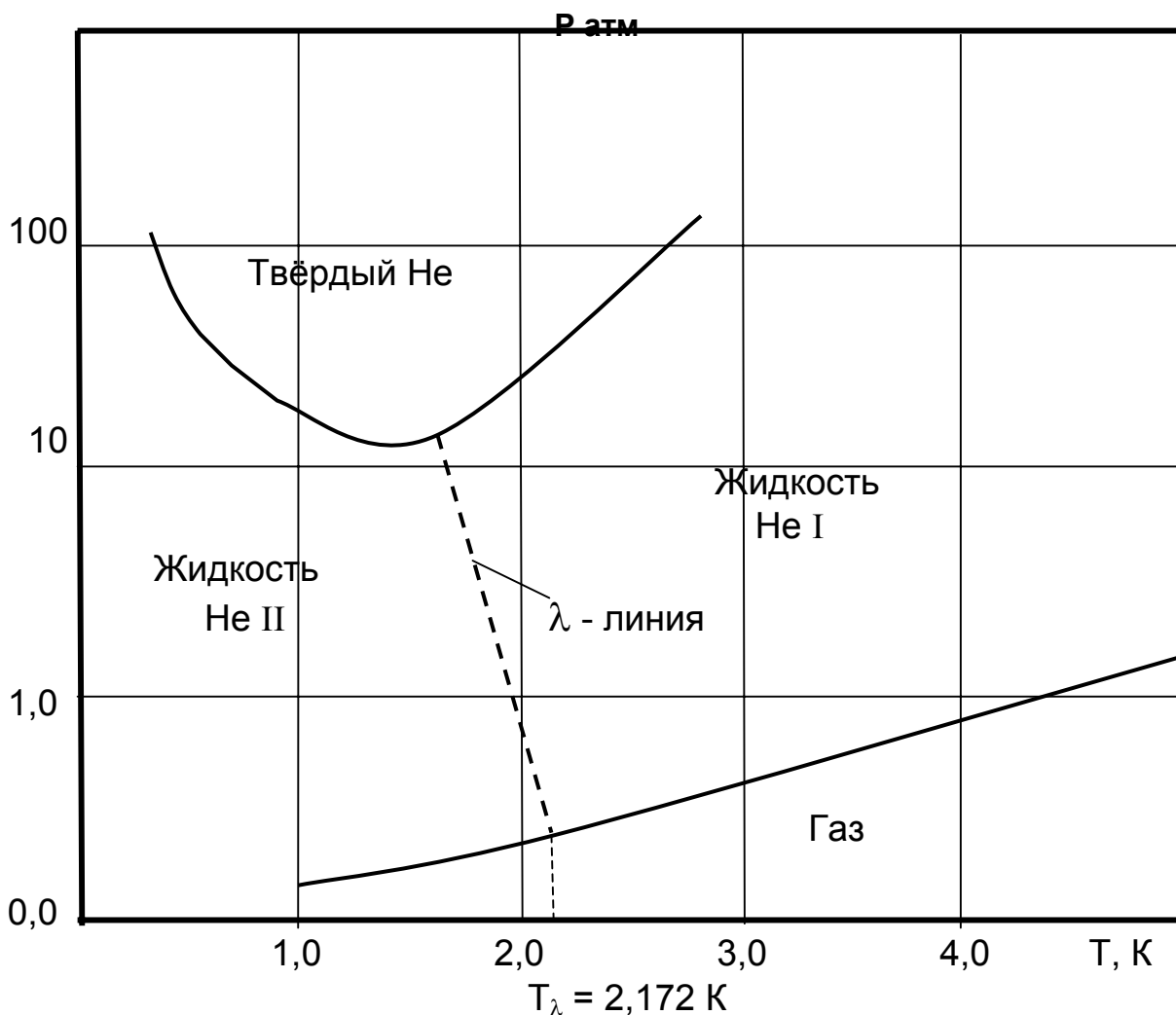


Рис. 4.8. Фазовая P – T диаграмма гелия.

Параметры критической точки: $T_{\text{кр}} = 5,2 \text{ K}$, $P_{\text{кр}} = 2,25 \text{ атм}$

5. ФИЗИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

5.1 Парциальные молярные величины компонентов смеси.

Рассмотрение термодинамических свойств смеси идеальных газов приводит к соотношению

$$\Phi = \sum \bar{\Phi}_i \cdot n_i, \quad (5.1)$$

где Φ – любое экстенсивное свойство смеси газов (объём, внутренняя энергия, энтропия и т.д.), $\bar{\Phi}_i$ – свойство одного моля газа i в смеси. При этом следует подчеркнуть, что для смеси идеальных газов

$$\bar{\Phi}_i = \Phi_i^*.$$

Значение свойства моля газа в смеси равно соответствующему значению Φ_i^* для чистого газа.

В отличие от идеальных газов реальные газы и их смеси представляют собой системы взаимодействующих частиц и написанные выше соотношения для Φ выполняться не будут. Но можно дать более общее определение $\bar{\Phi}_i$, которое позволит распространить соотношение (5.1) и на реальные газы. Величину $\bar{\Phi}_i$ можно определить как приращение экстенсивного свойства Φ в результате введения в систему одного моля вещества i при постоянстве состава смеси

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (5.2)$$

Определённая так величина $\bar{\Phi}_i$ носит название парциальной молярной величины. Её значение не зависит от количества вещества в системе, так как она характеризует свойство 1 моля вещества i . Однако значение $\bar{\Phi}_i$ зависит от состава смеси и может быть как положительным, так и отрицательным. Использование парциальных молярных величин позволяет представить Φ , как аддитивную величину, т.е.

$$\Phi = \bar{\Phi}_1 \cdot n_1 + \bar{\Phi}_2 \cdot n_2 + \dots + \bar{\Phi}_i \cdot n_i, \quad (5.3)$$

где $\overline{\Phi}_i$ – парциальное мольное свойство компонентов смеси.

5.2. Идеальные растворы. Закон Рауля.

Раствор – однофазная система, состоящая из двух или большего числа веществ. Возможность образования раствора при заданных значениях P и T определяется изменением термодинамического потенциала. Растворение возможно и протекает самопроизвольно, если

$$\sum_i G_i^* > G,$$

где $\sum_i G_i^*$ – сумма термодинамических потенциалов чистых веществ, при смешении которых образуется раствор, G – термодинамический потенциал раствора.

Идеальным называется раствор, для которого химический потенциал любого компонента выражается следующим образом

$$\mu_i = \mu_{i,*}(T, P) + RT \ln N_i, \quad (5.4)$$

где N_i – мольная доля i – го компонента.

Соотношение (5.4) остаётся справедливым при любых P , T и N_i .

Для простейшего бинарного раствора

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{1,*}(T, P) + RT \ln N_1 - \text{растворитель,} \\ \mu_2 &= \mu_{2,*}(T, P) + RT \ln N_2 - \text{растворённое вещество.} \end{aligned}$$

Если в качестве стандартного давления взять $P = 1$ атм, то

$$\begin{aligned} \mu_{1,*}(T, P=1) &= \mu_1^0(T), \\ \mu_{2,*}(T, P=1) &= \mu_2^0(T), \end{aligned}$$

и тогда μ_1^0 и μ_2^0 – стандартные химические потенциалы чистых компонентов, становятся функциями только температуры.

В условиях равновесия, когда давления паров компонентов 1 и 2 над раствором равны P_1 и P_2 , химические потенциалы данного компонента в жидкости и паре равны:

$$(\mu_1)_{p-p} = (\mu_1)_{\text{пар}}, \quad (\mu_2)_{p-p} = (\mu_2)_{\text{пар}},$$

или

$$\mu_1^0(T) + RT \ln N_1 = (\mu_1^0)_{\text{пар}} + RT \ln P_1,$$

$$\mu_2^0(T) + RT \ln N_2 = (\mu_2^0)_{\text{пар}} + RT \ln P_2.$$

Из этих равенств следует, что

$$\frac{P_1}{N_1} = f(T) \quad \text{и} \quad \frac{P_2}{N_2} = \varphi(T).$$

При $N_1 = 1$ $P_1 = P_1^*$, а при $N_2 = 1$ $P_2 = P_2^*$, где верхним индексом $*$ отмечены давления паров над чистыми веществами. Таким образом,

$$f(T) = P_1^*, \text{ а } \varphi(T) = P_2^*$$

и тогда окончательно можно записать

$$P_1 = P_1^* \cdot N_1; \quad P_2 = P_2^* \cdot N_2. \quad (5.5)$$

Эти соотношения известны как **закон Рауля**.

Принимая во внимание определение (5.4) и (5.5) не сложно показать справедливость следствий из закона Рауля:

$$1) \frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = N_2, \quad \frac{P_2^* - P_2}{P_2^*} = N_1.$$

$$2) V = V_1^* + V_2^*.$$

3) $H_{i, \text{ж}}^* = \overline{H_{i, \text{ж}}}$ — тепловыделение при образовании идеального раствора равно нулю.

4) Если закон Рауля выполняется для компонента "1", то он выполняется и для компонента "2".

5) Понижение температуры замерзания растворителя и повышение точки кипения растворителя. Учитывая следствие по пункту 1) пояснения к этому выводу даны на $P - T$ диаграмме рис. 5.1.

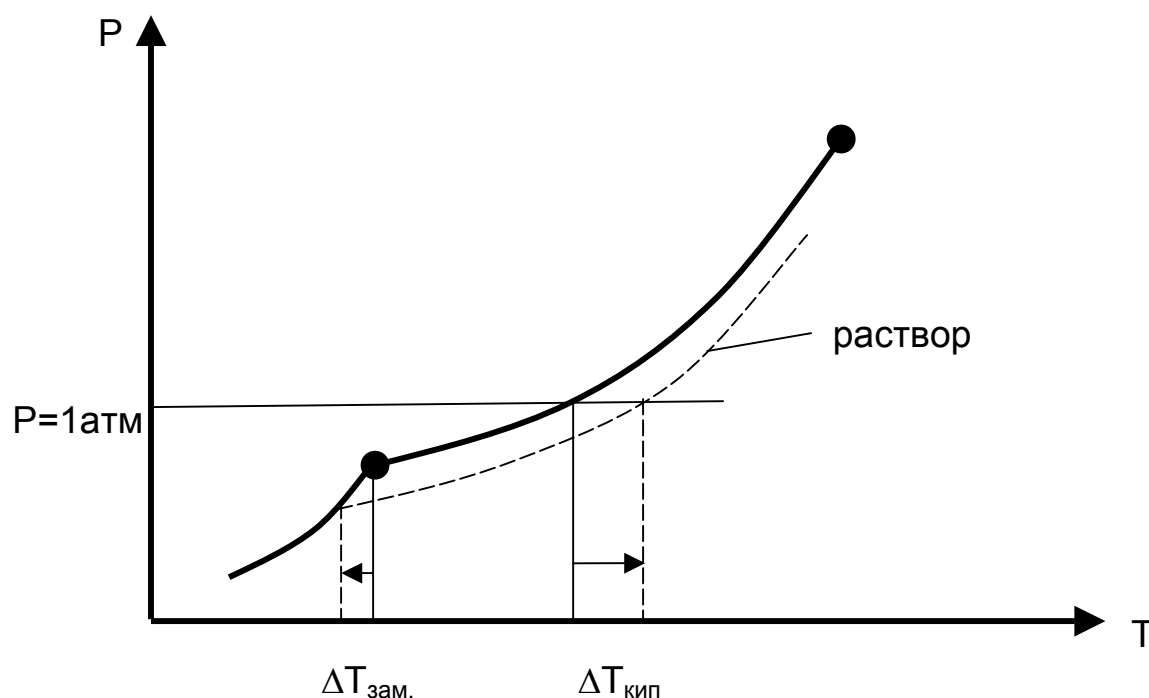


Рис. 5.1. Давление насыщенных паров растворителя над чистой жидкой фазой и раствором

5.3. Растворимость газов.

Если перевести газ в жидкость и смешать его с растворителем, то при образовании идеального раствора

$$P_2 = P_2^* \cdot N_2,$$

где P_2 – давление газа над раствором, P_2^* – давление газа над чистым сжиженным газом при данной температуре T , $N_2 = n_2/(n_1+n_2)$ – мольная доля газа в растворе (**растворимость**). Если принять давление газа над раствором $P_2 = 1 \text{ атм}$, то растворимость газа равна

$$N_2 = \frac{1}{P_2^*}. \quad (5.6)$$

По уравнению Клапейрона - Клаузиуса можно записать зависимость P_2^* от температуры

$$\ln \frac{(P_2^*)_{T_2}}{(P_2^*)_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{усп}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Из выражения (4.16) следует $\ln \frac{N_{2(T_2)}}{N_{2(T_1)}} = -\ln \frac{(P_2^*)_{T_2}}{(P_2^*)_{T_1}}$, тогда

$$\ln \frac{N_{2(T_2)}}{N_{2(T_1)}} = \frac{\Delta H_{усп}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5.7)$$

Формула (5.7) описывает зависимость растворимости газа от температуры. Так как $\Delta H_{усп} > 0$, то при $T_2 > T_1$ правая часть (5.7) будет отрицательна и, следовательно,

$$\frac{N_{2(T_2)}}{N_{2(T_1)}} < 1, \quad \text{т.е.} \quad N_{2(T_2)} < N_{2(T_1)}.$$

Таким образом, растворимость газов при увеличении температуры падает. При принятом способе растворения газа его превращают в жидкость. Тепловой эффект этого этапа равен $(-\Delta H_{усп})$. Затем образуется идеальный раствор, тепловой эффект образования которого равен нулю. Следовательно, теплота растворения газа равна $(-\Delta H_{усп})$.

5.4. Растворимость твёрдых веществ

Расплавим твёрдое тело и смешаем полученную жидкость с растворителем. При получении идеального раствора тепловой эффект растворения будет равен теплоте плавления. В равновесии химический потенциал твёрдого вещества равен химическому потенциалу этого же вещества в растворе:

$$(\mu_2)_T = (\mu_2)_{p-p}. \quad (5.8)$$

Подставим в (5.8) выражения для химических потенциалов:

$$(\mu_2^*)_T = (\mu_2^*)_{ж} + RT \ln N_2,$$

или

$$R \ln N_2 = \frac{(\mu_2^*)_T - (\mu_2^*)_{жс}}{T}. \quad (5.9)$$

Из (5.9) видно, что растворимость N_2 зависит от разности химических потенциалов твёрдого и жидкого растворяемого вещества. Она одинакова при данной температуре в разных растворителях.

Для нахождения температурной зависимости растворимости подставим (5.9) в уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta \mu}{T}}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2},$$

тогда получим

$$R \left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T} \right)_P = -\frac{H_T^* - H_{жс}^*}{T^2}, \text{ или } \frac{d \ln N_2}{dT} = \frac{H_{жс}^* - H_T^*}{RT^2} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}.$$

В этих формулах H_T^* и $H_{жс}^*$ – энтальпия одного моля чистого твёрдого тела и чистой жидкости, образуемых растворяемым веществом. Если принять $\Delta H_{пл} = \text{const}$, то интегрирование даёт

$$\ln \frac{N_{2(T_2)}}{N_{2(T_1)}} = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

При $N_2 = 1$ в равновесии находятся твёрдая и жидкая фазы одного состава при единственной температуре $T = T_{пл}$. Учитывая это, можно записать

$$\ln N_{2(T_2)} = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.10)$$

Поскольку в растворе $N_2 \leq 1$, то и $T_2 \leq T_{пл}$. Из (5.10) следует, что с ростом температуры $N_2 \rightarrow 1$, т.е. растворимость твёрдых тел возрастает с ростом температуры.

5.5. Разбавленные неидеальные растворы. Закон Генри.

Эмпирически найденное соотношение при исследовании растворимости газов

$$P_2 = K_H \cdot N_2 \quad (5.11)$$

известно как закон Генри. В (5.11) " K_H " – константа Генри, зависящая от температуры.

Закон Генри можно получить из условия равенства химических потенциалов растворённого вещества и его паров над раствором:

$$\mu_2^* + RT \ln N_2 = (\mu_2^0)_{\text{пар}} + RT \ln P_2,$$

откуда

$$\frac{P_2}{N_2} = \varphi(T) = K_H.$$

При выводе закона Рауля можно было принять $N_2 = 1$ и определить $\varphi(T)$ как P_2^* . Для идеального раствора химические потенциалы компонентов не зависят от состава и определяются только концентрацией компонента. При выводе закона Генри записанное равенство химических потенциалов справедливо только для очень малых концентраций растворённого вещества. Поэтому не удаётся записать выражения для константы Генри, и она остаётся только экспериментально определяемой величиной. В таких бесконечно разбавленных растворах реализуется взаимодействие только молекул растворённого вещества с молекулами растворителя. Отсутствует взаимодействие частиц растворённого вещества друг с другом. В некотором диапазоне концентраций парциальные мольные свойства растворённого вещества зависят только от его взаимодействия с растворителем и остаются приблизительно постоянными. В этой области концентраций и действует закон Генри.

В этой же области концентраций остаются постоянными и парциальные мольные свойства растворителя. Практически каждая молекула растворителя окружена ей подобными молекулами. Парциальные мольные свойства растворителя не должны отличаться от таковых для чистого вещества. Иными словами, в области концентраций, где растворённое вещество подчиняется закону Генри, растворитель следует закону Рауля

$$P_1 = P_1^* \cdot N_1.$$

5.6. Интегральная и дифференциальная теплоты растворения.

Уже говорилось о том, что образование неидеальных растворов сопровождается выделением или поглощением тепла. Тепловой эффект процесса при конечном изменении состава раствора называется **интегральной теплотой растворения**. Соответственно бесконечно малое изменение состава раствора сопровождается **дифференциальной теплотой растворения**. Для теплоты образования раствора при смешении двух чистых жидкостей имеем:

$$\Delta H_{\Sigma} = H - (n_1 \cdot H^*_1 + n_2 \cdot H^*_2),$$

где H – энтальпия раствора. Тогда **интегральная теплота растворения** определяется как $(\Delta H_{\Sigma} / n_2)$ а **интегральная теплота разведения** – $(\Delta H_{\Sigma} / n_1)$.

Добавим к раствору i – го компонента при постоянном давлении и постоянной температуре dn_i молей. Изменение энтальпии будет равно разности между приращением энтальпии раствора и энтальпией добавляемого вещества:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \cdot dn_i - H^*_i \cdot dn_i.$$

Но величина $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \bar{H}_i$ по определению, следовательно,

$$dH = \bar{H}_i \cdot dn_i - H^*_i \cdot dn_i.$$

Из последнего равенства найдём дифференциальную теплоту растворения

$$\Delta H_{\text{диф}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \bar{H}_i - H^*_i. \quad (5.12)$$

Дифференциальная теплота растворения равна разности между парциальной мольной энтальпией данного вещества в растворе и мольной энтальпией чистого вещества. Если под i – тым веществом понимается растворитель, то (5.12) определяет дифференциальную теплоту разбавления.

5.7 Реальные растворы. Активности компонентов.

Отклонения от идеальности связаны с межмолекулярным взаимодействием компонентов раствора и образованием ассоциатов, сольватов, комплексов. Количественного описания этих сложных взаимодействий нет и теоретический расчёт термодинамических свойств реального раствора пока невозможен. Для этих целей используется эмпирический метод активностей, который аналогичен методу летучестей. Вместо концентраций в термодинамические соотношения вводят величину a_i , называемую **активностью** компонента раствора. Величину a_i определяют так, что для реальных растворов остаются справедливыми термодинамические соотношения, полученные для идеальных растворов. Физика взаимодействий, приводящих к отклонению от идеальности, вообще не рассматривается.

Определением активности служит выражение

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i. \quad (5.13)$$

Активность зависит от температуры, давления и состава раствора. Величину отношения $a_i/N_i = \gamma_i$ называют коэффициентом активности. Если в (5.13) активность выразить через коэффициент активности, то получим

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i,$$

или

$$(\mu_i) - (\mu_i)_{\text{идеальн}} = RT \ln \gamma_i.$$

Разность химических потенциалов характеризует работу, которую надо совершить против сил, приводящих к отклонению от идеальности, для превращения реального раствора в идеальный. Коэффициент активности характеризует степень отклонения свойств реального раствора от свойств идеального.

Уравнение (5.13) определяет не абсолютную, а относительную величину активности. Если заданы значения химического потенциала данного вещества в растворах разного состава $(\mu_i)_1$ и $(\mu_i)_2$, то разность химических потенциалов

$$\Delta\mu = (\mu_i)_2 - (\mu_i)_1 = RT \ln(a_2/a_1).$$

Значит, для определения значений активности нужны дополнительные условия. Они могут быть аналогичны случаю с летучестью, когда

принималось, что $f/P \rightarrow 1$ при $P \rightarrow 0$. Надо выбрать стандартное состояние, для которого принимается значение $a_i = 1$.

Рассмотрим пример термодинамического равновесия между компонентом в реальном растворе и паром этого компонента. Условие равновесия

$$(\mu_i)_{p-p} = (\mu_i)_{\text{пар}}.$$

Подставляя сюда выражения для химических потенциалов компонента в растворе и в паре, получим

$$\mu_i^* + RT \ln a_i = (\mu_i^0)_{\text{пар}} + RT \ln P_i,$$

откуда

$$P_i/a_i = \varphi(T).$$

Если принять активность чистого компонента равной единице, тогда $\varphi(T) = P_i^*$, так как при $a_i = 1$, $P_i = P_i^*$. При этом получается соотношение аналогичное закону Рауля

$$P_i = P_i^* \cdot a_i. \quad (5.14)$$

Формула (5.14) позволяет определять активности компонентов раствора по измерениям давлений паров над раствором.

Для определения активности можно также использовать измерения осмотического давления, понижения температуры замерзания, повышение температуры кипения раствора и некоторые другие методы. Выношу эти темы для самостоятельного рассмотрения и написания рефератов по конкретным веществам и системам.

Зависимость активности компонента от температуры можно получить при дифференцировании (5.13) по температуре

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i - \mu_i^*}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = R \frac{d \ln a_i}{dT}.$$

Левая часть согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца равна $-(\bar{H}_i - H_i^*)/T^2$, таким образом

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{H_i^* - \bar{H}_i}{RT^2}. \quad (5.15)$$

Температурная зависимость активности компонента определяется дифференциальной теплотой растворения этого компонента ($\bar{H}_i - H_i^*$). Уравнение (5.15) показывает также, что активность чистой жидкости от температуры не зависит, так как для чистой жидкости $H_i^* = \bar{H}_i$. Если принять активность чистой жидкости равной единице, то это условие будет сохраняться при любом значении температуры.

5.8. P – N фазовая диаграмма равновесия жидкость пар в бинарных растворах

Рассмотрим раствор, образованный двумя жидкостями, которые смешиваются друг с другом во всём диапазоне концентраций. Если раствор идеален, то суммарное давление паров над раствором равно

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* N_1 + P_2^* N_2,$$

или заменяя N_2 на $1 - N_1$, получим

$$P = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) N_1 \quad (5.16)$$

т.е. суммарное давление паров над раствором линейно зависит от состава жидкости.

Теперь определим зависимость суммарного давления пара от состава паровой фазы. Состав паровой фазы обозначим штрихом. Тогда

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1'}{N_2'} = \frac{P_1^* N_1}{P_2^* N_2}.$$

Заменим в последней формуле N_2' на $(1 - N_1')$ и N_2 на $(1 - N_1)$. После преобразований получим:

$$N_1' P_2^* = P_1^* N_1 + P_2^* N_1' N_1 - P_1^* N_1' N_1,$$

откуда

$$N_1 = \frac{N_1' \cdot P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) \cdot N_1'}. \quad (5.17)$$

Для получения полного давления паров от состава паровой фазы подставим (5.17) в (5.16). После несложных преобразований получаем

$$P = \frac{P_1^* \cdot P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) \cdot N_1'} \quad (5.18)$$

Из (5.18) видно, что полное давление паров P – нелинейная функция состава пара и изменяется по гиперболе.

Изобразим рассмотренный пример фазового равновесия пар – раствор на $P - N$ диаграмме для $T = \text{const}$. (см. рис. 5.2)

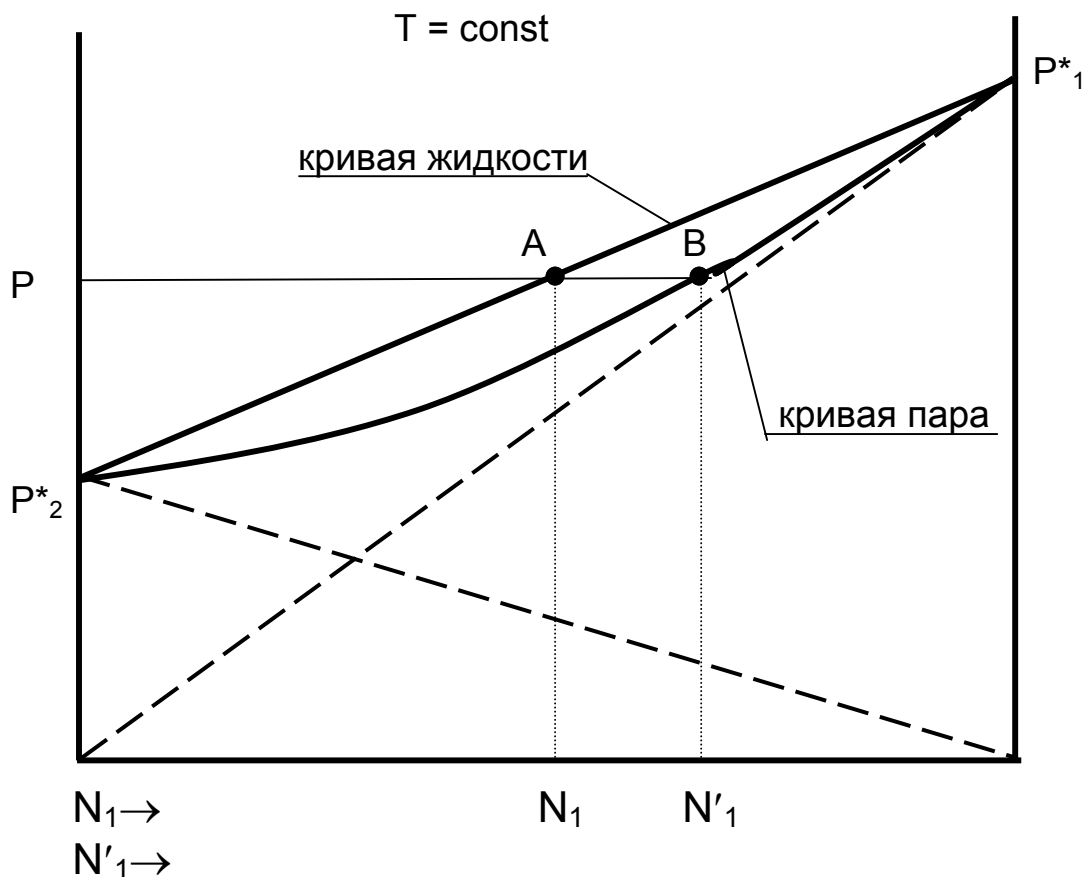


Рис. 5.2. $P - N$ фазовая диаграмма равновесия пар – жидкость для идеального раствора двух полностью смешивающихся жидкостей.

Прямая $P_2^*AP_1^*$ показывает полное давление, как функцию состава жидкости и называется кривой жидкости. Кривая $P_2^*BP_1^*$ показывает зависимость полного давления от состава пара и называется кривой

пара. Если задать при $T = \text{const}$ некоторое суммарное давление пара P , то этому давлению отвечает жидкость состава N_1 (абсцисса точки A) и пар состава N'_1 (абсцисса точки B). В условиях равновесия состав жидкости не совпадает с составом пара. В рассмотренном примере пар богаче, чем жидкость, более летучим компонентом 1, у которого при данной температуре выше равновесное давление пара. Это положение справедливо только для систем, у которых при изменении состава жидкости полное давление пара меняется монотонно.

6. АДсорбция

6.1 Физическая и химическая адсорбция.

Адсорбция – как явление сопровождается двухфазные многокомпонентные системы.

Адсорбция – (ad – на, sorbeo – поглощаю, лат.).

Абсорбция – (ab – в, " " " ").

Адсорбция имеет место на границах раздела: газ – тв. тело, жидкость – тв. тело, жидкость – жидкость, газ – жидкость в отсутствии химического взаимодействия и растворения.

Абсорбция наблюдается на границе раздела газ – жидкость и сопровождается растворением газа в объеме жидкости с или без химического взаимодействия.

Теплота адсорбции $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$ всегда отрицательна, так как ΔG и ΔS отрицательны при самопроизвольной адсорбции. Все адсорбционные процессы экзотермичны.

Адсорбция характеризуется величиной $\Gamma_i = n_i/S$, т. е. числом частиц, адсорбированных на единицу поверхности. Твердые адсорбенты обладают развитой поверхностью, величина которой составляет 1 – 2000 м²/г. Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощенного газа относят к 1 см³ или к 1г адсорбента. **Зависимость $\Gamma = f(P)$ или $\Gamma = f(C)$ при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.**

Различают два вида адсорбции – физическая и химическая адсорбция. Физическая адсорбция вызвана Ван – дер – Ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента. Эти силы невелики и поэтому теплота физической адсорбции составляет ~ 10 – 30 кДж/моль. Химическая адсорбция, или хемосорбция, обязана химической связи, возникающей между адсорбатом и адсорбентом. При этом образуются поверхностные соединения. Теплота хемосорбции составляет ~ 100 – 400 кДж/моль, а сам процесс хемосорбции носит активационный характер. Молекулы адсорбата и адсорбента должны обладать энергией, которая превышает некоторое пороговое значение (энергия активации). Энергетические характеристики этих двух видов адсорбции и обуславливают их основные отличия (см таблицу 6.1.).

Физическая адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте. Он связан с силами взаимодействия. Чем выше взаимодействие молекул адсорбата друг с другом, тем выше их нормальная точка кипения $T_{\text{нТК}}$ и тем больше величина Γ_i (см. таблицу 6.2).

Таблица 6.1. Основные различия между физической и химической адсорбцией.

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
1) Теплота адсорбции $\sim 10 \div 30$ кДж/моль	1) $\sim 100 \div 300$ кДж/моль
2) Скорость адсорбции $W \sim a$ – число ударов о стенку	2) $W = a \cdot \exp(-E/RT)$, где $E > 80 \div 120$ кДж/моль
3) Температурная зависимость скорости $W \sim a \sim \sqrt{T}$	3) $W \sim \exp(-E/RT)$ – скорость резко увеличивается с температурой
4) Адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте.	4) Адсорбция специфична. Данный газ может с одним адсорбентом реагировать, с другим – нет.

Таблица 6.2. Объёмы газов, адсорбируемых на 1г активированного угля при 15°C.

Газ	$V_{\text{адс.}} \text{ см}^3$	$T_{\text{ннк}} \text{ К}$
SO ₂	380	263
Cl ₂	235	238
NH ₃	181	243
H ₂ S	99	213
HCl	72	188
CO ₂	48	195
CO	9,3	72
H ₂	4,7	20

6.2 Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Основной характеристикой адсорбции является зависимость равновесной $\Gamma_i = f(P)$ при постоянной температуре. Рассмотрим систему газ – твёрдое тело при допущениях Лэнгмюра:

- 1) Адсорбент – совокупность одинаковых адсорбционных центров, т. е. поверхность адсорбента однородна;
- 2) Межмолекулярными взаимодействиями адсорбата на поверхности можно пренебречь;
- 3) Каждый центр адсорбции взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, причём молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности.

На поверхности может быть только один слой адсорбата с предельным заполнением Γ_m . Оценим его величину:

$$1\text{см}^2=10^8\cdot10^8 (A^0)^2 = 10^{16}(A^0)^2, S_{\text{молек}}=1\div10 (A^0)^2,$$

тогда

$$\underline{\Gamma_{\text{м}} = 10^{15}\div10^{16}\text{частиц/см}^2}.$$

Для монослойной адсорбции удобно оперировать степенью заполнения θ , т.е. отношением адсорбции при данном P к предельной адсорбции $\Gamma_{\text{м}}$:

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\text{м}}$$

Запишем установление равновесия системы в виде следующего процесса:



Условие равновесия для этой системы запишется в виде

$$\mu_A + \mu_S = \mu_{AS}. \quad (6.1)$$

Выразим химические потенциалы компонентов:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT\ln P - \text{для свободных молекул адсорбата};$$

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT\ln(1 - \theta) - \text{для свободных адсорбционных центров};$$

$$\mu_{AS} = \mu_{AS}^0 + RT\ln\theta - \text{для комплексов адсорбат – адсорбент}.$$

В этих уравнениях $(1 - \theta)$ выступает в качестве мольной доли свободных центров, а θ – мольной доли занятых центров. Подставим значения химических потенциалов в (6.1)

$$\mu_A^0 + RT\ln P + \mu_S^0 + RT\ln(1 - \theta) = \mu_{AS}^0 + RT\ln\theta,$$

$$RT\ln\frac{\theta}{P\cdot(1-\theta)} = \mu_A^0 + \mu_S^0 - \mu_{AS}^0 = \Delta G_{\text{адс}}^0 = -\Delta H_{\text{адс}}^0 + T\Delta S_{\text{адс}}^0,$$

$$\frac{\theta}{P(1-\theta)} = e^{\frac{\Delta S_{\text{адс}}^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}^0}{RT}} = \theta_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}^0}{RT}} \equiv \theta,$$

где " ϵ " – адсорбционный коэффициент, а по смыслу константа равновесия для процесса адсорбции $K_{\text{адс}}$. Поскольку давление P можно измерить, а θ можно только вычислить, последнее уравнение разрешают относительно θ .

$$\theta = \epsilon \cdot P - \epsilon \cdot P \cdot \theta,$$

откуда

$$\theta = \frac{\epsilon \cdot P}{1 + \epsilon \cdot P}. \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) носит название **уравнения Лэнгмюра**.

Запишем уравнение (6.2) в другом виде, введя величину адсорбции. По определению $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ и тогда

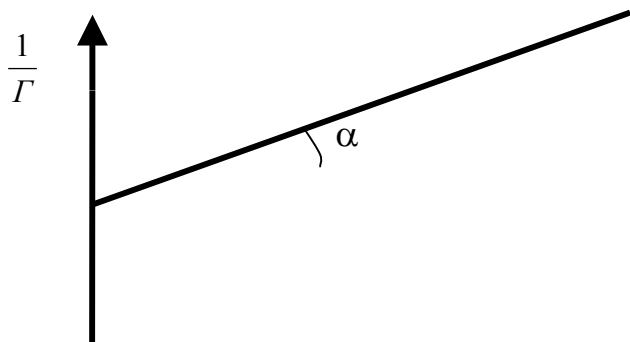
$$\Gamma = \Gamma_m \cdot \frac{\epsilon \cdot P}{1 + \epsilon \cdot P}. \quad (6.3)$$

Из зависимости $\Gamma = f(P)$ можно найти величины Γ_m и " ϵ ". Для этого перепишем (6.3) так:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot \epsilon \cdot P} + \frac{1}{\Gamma_m}, \quad (6.3')$$

т. е. в координатах $(1/\Gamma - 1/P)$ будет прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $1/\epsilon\Gamma_m$, и отсекающая на оси ординат отрезок $1/\Gamma_m$. Зависимость (6.3') изображена на рис. 6.1. Обработка экспериментальных результатов в этих координатах позволяет определить величину максимальной адсорбции Γ_m и константу равновесия процесса адсорбции « ϵ ».

С ростом температуры при постоянном P величина " ϵ " уменьшается, следовательно, и величина Γ будет уменьшаться. Изотерма $T_2 > T_1$ пойдёт ниже, но будет стремиться к Γ_m , которое от T не зависит (см. рис. 6.2).



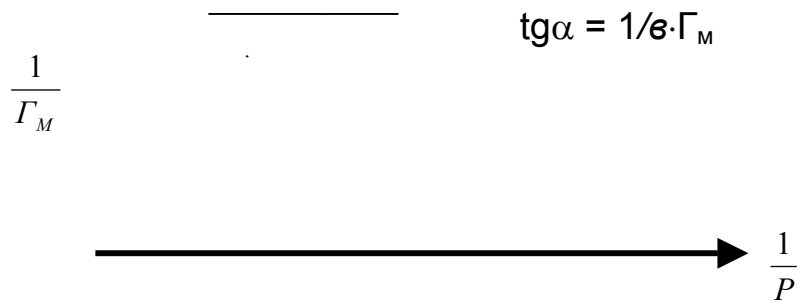


Рис. 6.1 Изотерма адсорбции.

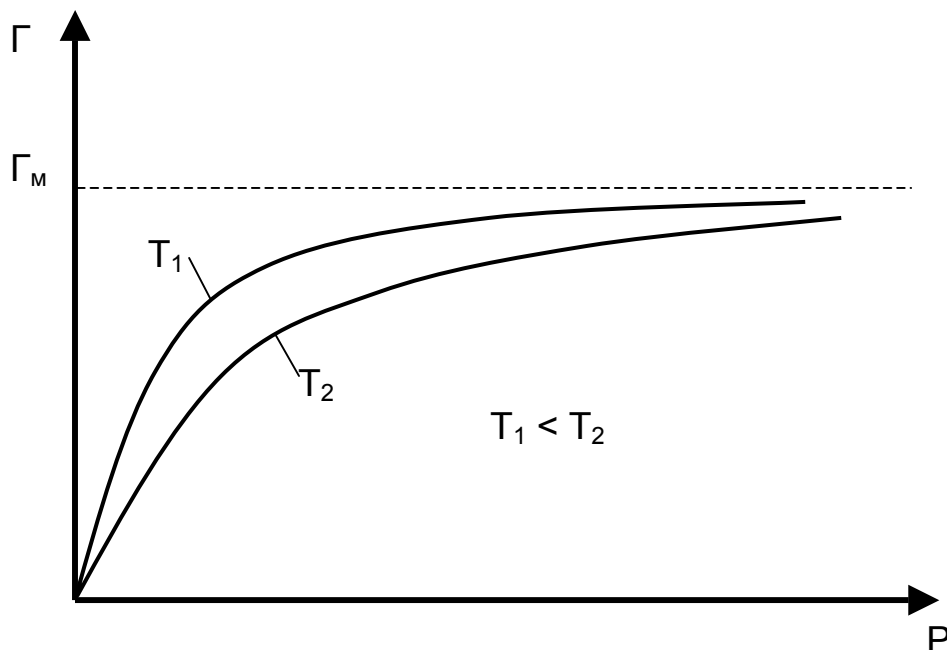


Рис. 6.2. Влияние температуры на вид изотермы адсорбции.

При малых давлениях P величина $\epsilon \cdot P \ll 1$, и (6.3) превращается в уравнение

$$\Gamma = \Gamma_M \cdot \epsilon \cdot P. \quad (6.4)$$

Уравнение (6.4) называется **уравнением Генри**. Величина $K = \epsilon \cdot P$ – коэффициент Генри.

6.3 Адсорбция из смеси газов.

Над твёрдой поверхностью имеется смесь газов из i компонент. Обозначим θ_i долю поверхности S , занятой i – м компонентом, причём $\theta_i = \Gamma_i / \Gamma_M$. Согласно третьему предположению Лэнгмюра Γ_M одинаковы

для всех газовых компонент, а " ϵ_i " – различны в основном за счёт различных теплот адсорбции. Для каждого компонента имеем

$$\frac{\theta_i}{(1-\sum \theta_i)P_i} = \epsilon_i$$

Обозначим $(1 - \sum \theta_i) = \theta_0$ – доля свободной поверхности. Тогда

$$\theta_i = \theta_0 \cdot P_i \cdot \epsilon_i, \quad \theta_0 = 1 - \sum \theta_i = 1 - \sum \theta_0 \cdot P_i \cdot \epsilon_i \quad | \rightarrow \quad \theta_0 = 1 / 1 + \sum \epsilon_i \cdot P_i,$$

и для доли поверхности, занятой i – м компонентом имеем

$$\theta_i = \frac{\epsilon_i \cdot P_i}{1 + \sum \epsilon_i \cdot P_i}. \quad (6.5)$$

Формула (6.5) описывает адсорбционную конкуренцию компонент за обладание центрами адсорбции.

Величины ϵ_i могут отличаться в десятки и сотни тысяч раз. Предположим, что для двух газов адсорбционные коэффициенты отличаются в 10^5 раз. Тогда при равенстве ϵ_0 имеем

$$\frac{e^{-\frac{\Delta H'_{adc}}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta H_{adc}}{RT}}} = 10^5, \quad -\frac{\Delta H'}{2,3RT} + \frac{\Delta H}{2,3RT} = 5,$$

$2,3 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot 5 = 27$ кДж/моль. Если теплоты адсорбции отличаются на ~ 27 кДж/моль у двух газов, то их адсорбционные коэффициенты отличаются в 10^5 раз.

На разнице адсорбционных коэффициентов и основана работа противогаса. Газов N_2 и O_2 в воздухе много, но их " ϵ_i " на угле мало, а $COCl_2$, Cl_2 мало в воздухе, но их ϵ_i велико. Поэтому активный элемент противогаса адсорбирует хлорсодержащие газы.

Если говорят, что газ адсорбируется слабо, это означает, что его адсорбционный коэффициент ϵ_i мал и величиной $\epsilon_i \cdot P_i$ в знаменателе (6.5) можно пренебречь по сравнению с остальными членами.

6.4 Полимолекулярная адсорбция

Установлено, что адсорбция паров вблизи линии насыщения не подчиняется закону Ленгмюра. При $T < T_{кр}$ с ростом давления ($P \rightarrow P_S$,

где P_s – давление насыщения) энергия межмолекулярного взаимодействия становится соизмеримой с теплотой адсорбции и процесс адсорбции газа может перейти в его конденсацию. В этом случае величина адсорбции $\Gamma \rightarrow \infty$ (рис. 6.3). Изотермы адсорбции имеют такой вид в зависимости от энергии межмолекулярного взаимодействия ε_{M-M} и энергии взаимодействия молекул пара с поверхностью адсорбента ε_{M-S} :

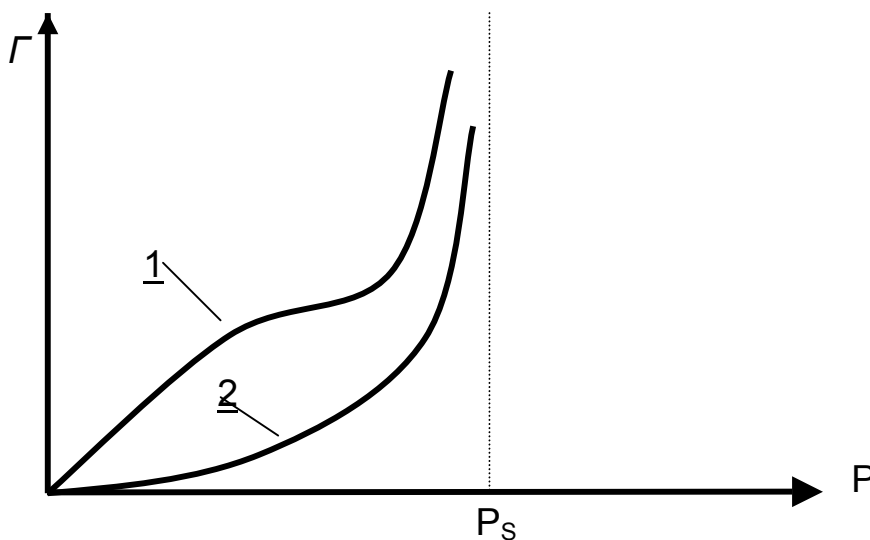


Рис. 6.3. Изотермы полимолекулярной адсорбции.

1 – Полимолекулярная адсорбция при $\varepsilon_{M-M} < \varepsilon_{M-S}$;

2 – Полимолекулярная адсорбция при $\varepsilon_{M-M} > \varepsilon_{M-S}$.

В 1938 г. Брунауэр, Эмметт, Теллер опубликовали свою теорию, объясняющую такое поведение изотерм адсорбции. Основные допущения теории БЭТ сводятся к следующему:

- 1) После установления равновесия при давлении P и температуре T доля поверхности адсорбента θ_0 свободна, доля θ_1 занята мономолекулярным слоем, доля θ_2 покрыта бимолекулярным слоем и т. д.
- 2) Равновесие между мономолекулярным слоем, а также верхними слоями полимолекулярных слоёв определяются уравнением Ленгмюра.
- 3) Образование первого слоя сопровождается выделением теплоты адсорбции, а всех последующих – теплоты конденсации.

С учётом этих предположений уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ запишется в таком виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m \cdot v \cdot P}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + v \cdot P - \frac{P}{P_s}\right)}. \quad (6.6)$$

Величина Γ_m берётся для монослойной адсорбции. При $P \rightarrow P_s$ величина $\Gamma \rightarrow \infty$. При малых давлениях, когда $P/P_s \ll 1$ (6.6) переходит в изотерму Ленгмюра.

6.5 Адсорбция на жидких поверхностях. Изотерма Гиббса.

Рассмотрим равновесие жидкой и газовой фаз двухкомпонентной системы при постоянных P и T . В растворителе содержится нелетучее вещество с объёмной концентрацией C . Раствор идеален. Предположим для определённости, что выход вещества на поверхность раздела фаз снижает свободную энергию системы. Тогда в равновесии концентрацию адсорбированного вещества на границе раздела фаз обозначим через Γ [моль/м²]. Не нарушая равновесия, уменьшим концентрацию раствора на dC . Тогда химический потенциал данного вещества в растворе при расчёте на 1 моль уменьшится на величину

$$-RT d \ln C = -RT \frac{dC}{C}.$$

Поверхностная энергия увеличится на $d\sigma$, где σ - поверхностное натяжение в Дж/м². Изменение поверхностной энергии в расчёте на 1 моль адсорбированного вещества составит

$$\frac{d\sigma}{\Gamma}.$$

Уменьшение химического потенциала в объёме равно приросту поверхностной энергии, так как изменения в системе произошли в равновесных условиях при $P, T = \text{const.}$ и $S = \text{const.}$ Здесь S – величина поверхности границы раздела фаз. С учётом этого можно записать

$$\frac{(d\sigma)_{S,T}}{\Gamma} = -RT \frac{dC}{C},$$

или

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{S,T} \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) называется **уравнением изотермы адсорбции Гиббса**. Оно позволяет определять адсорбцию Γ на границе раздела жидкость – газ по зависимости $\sigma(C)$.

Для данного растворителя есть вещества, которые снижают поверхностное натяжение: $\frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0$, тогда $\Gamma > 0$. Граница раздела фаз обогащается растворённым веществом, и такие вещества называются

поверхностно-активными (ПАВ). Вещества, для которых $\frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0$, и $\Gamma < 0$, называются **поверхностно-инактивными**.

Отметим, что формула (6.7) справедлива только в той области концентраций растворённого вещества, когда можно принять коэффициент активности близким к единице. Для растворов не электролитов её можно применять до концентраций 0,1 моль/л, а для электролитов – до 0.01 моль/л.

В области малых объёмных концентраций растворённого вещества, так же как и при малых давлениях газа, адсорбция идёт по закону Генри, т.е.

$$\Gamma = K \cdot C$$

В этом случае уравнение адсорбции Гиббса примет вид

$$K \cdot C = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad \text{или}$$

$$d\sigma = -K \cdot RT \cdot dC \quad \Rightarrow \quad \int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -K \cdot RT \int_0^C dC,$$

здесь σ_0 – значение σ при $C = 0$. Интегрируя, получим

$$\sigma_0 - \sigma = KC \cdot RT = \Gamma \cdot RT.$$

Обозначим понижение поверхностного натяжения $\sigma_0 - \sigma = \pi$, тогда

$$\pi = \Gamma \cdot RT. \quad (6.8)$$

Если вместо Γ [моль/м²] ввести S – поверхность, приходящуюся на один моль адсорбированного вещества, т. е. $S = \frac{1}{\Gamma}$, то уравнение (6.8) примет вид

$$\pi \cdot S = RT. \quad (6.9)$$

При малых концентрациях поведение адсорбированного слоя описывается уравнением, которое аналогично уравнению состояния идеального газа.

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

7.1. Условие химического равновесия в гомогенной системе.

Предположим, что в системе возможна химическая реакция



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты, A, B, C, D – символы веществ. В такой реагирующей системе массы отдельных веществ не являются независимыми переменными. Изменение числа молей dn_i пропорционально стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Т. е. можно записать

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = -\frac{dn_C}{c} = -\frac{dn_D}{d} \equiv d\xi,$$

и, следовательно, перераспределение масс в системе в результате реакции можно описать единственной переменной ξ , которую называют **химической переменной**. Она меняется в интервале $0 \leq \xi \leq 1$. Значение $\xi = 0$ отвечает исходным веществам, а $\xi = 1$ отвечает продуктам реакции. Её численное значение характеризует глубину протекания реакции. Фундаментальное уравнение термодинамики для величины dG

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

при введении химической переменной перепишем в виде

$$dG = -SdT + VdP + d\xi(a\mu_A + b\mu_B - c\mu_C - d\mu_D)$$

В равновесии прямая и обратная реакции идут с равными скоростями и концентрации веществ не изменяются. Условие равновесия при P и $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = a\mu_A + b\mu_B - c\mu_C - d\mu_D = 0$$

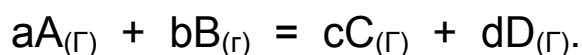
или

$$a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D. \quad (7.1)$$

Условием равновесия системы с химической реакцией является равенство полных химических потенциалов исходных веществ и продуктов. Умножение химических потенциалов реагентов на их стехиометрические коэффициенты отражает взаимную зависимость масс участников реакции из уравнения материального баланса.

7.2. Химическое равновесие между идеальными газами.

Предположим, что в идеальной газовой смеси идёт реакция



Пусть в равновесии установились парциальные давления газов равные P_A , P_B , P_C , P_D . Химический потенциал каждого компонента можно записать в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln P_i. \quad (7.2)$$

Надо помнить, что формула (7.2) на самом деле выглядит так

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \cdot \ln P_i / 1 \text{ атм}$$

т.е. в (7.2) давление под логарифмом всегда стоит в *атм*.

Подставим в условие равновесия (7.1) значения химических потенциалов компонентов. Получаем

$$a\mu_A^0 + RT \ln(P_A)^a + b\mu_B^0 + RT \ln(P_B)^b = c\mu_C^0 + RT \ln(P_C)^c + d\mu_D^0 + RT \ln(P_D)^d$$

Перенесём все члены, содержащие давление в левую, а стандартный химический потенциал – в правую часть уравнения:

$$RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = a\mu_A^0 + b\mu_B^0 - c\mu_C^0 - d\mu_D^0.$$

Для идеальных газов величины μ_i^0 являются функциями только температуры и не зависят от давления и состава. Следовательно

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_{P(T)}, \quad (7.3)$$

где $K_{P(T)}$ – константа равновесия, зависящая только от температуры. Индекс "P" означает, что константа выражена в единицах

давления (атм.). При $T = \text{const}$ независимо от начальных парциальных давлений компонентов конечные равновесные парциальные давления участников реакции установятся такими, чтобы удовлетворить условию (7.3), где $K_P = \text{const}$.

Разность стандартных химических потенциалов продуктов и исходных веществ представляет собой стандартный изобарно – изотермический потенциал реакции, т.е.

$$\Delta_r G^0_{(T)} = c\mu^0_C + d\mu^0_D - a\mu^0_A - b\mu^0_B.$$

С учётом этого можно записать

$$RT \ln K_{P(T)} = - \Delta_r G^0_{(T)} \quad (7.4)$$

Величина $\Delta_r G^0_{(T)}$ – это изменение потенциала Гиббса при превращении "a" молей вещества "A" взятого при парциальном давлении 1атм и "b" молей вещества "B" взятого при парциальном давлении 1атм в "c" молей газа "C" и "d" молей газа "D" взятых также при парциальных давлениях равных 1атм. Таким образом, величина K_P , характеризующая состояние равновесия, оказывается связанной с величиной $\Delta_r G^0$, характеризующей работу химической реакции в стандартных условиях, которые отличаются от равновесных. Величины K_P и $\Delta_r G^0$ имеют смысл только для данной записи химической реакции с определёнными стехиометрическими коэффициентами. Желательно, чтобы хотя бы один стехиометрический коэффициент (для реагентов или продуктов) был равен единице. Тогда величина $\Delta_r G^0$, имеющая размерность кДж/моль может быть отнесена к превращению моля этого вещества в результате данной химической реакции.

Строго говоря, в формуле (7.3) величина K_P – безразмерная величина, так как в выражение для химического потенциала под логарифмом стоит давление газа делённое на стандартное давление 1атм. Величина K_P может быть и размерной величиной, но давления газов должны выражаться в "атм". Этим обозначается выбор стандартного состояния, которое соответствует давлению 1атм.

Константу равновесия можно выразить и в единицах концентрации. Запишем выражение для парциального давления газа

$$P_i V = n_i RT, \rightarrow P_i = C_i RT,$$

где C_i – концентрация, выраженная в числе молей в единице объёма. Подставив это выражение в (7.3), получим

$$K_P = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot RT^{c+d-a-b} = K_C \cdot RT^{\Delta_r n}. \quad (7.5)$$

Если в результате реакции число молей не изменяется ($\Delta_r n = 0$), то $K_P = K_C$. Величина K_C не зависит от объёма и давления в системе, а зависит только от температуры.

Константу равновесия можно выразить через мольные доли. Напомним, что мольная доля

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$

Тогда парциальное давление компонента

$$P_i = N_i \cdot P,$$

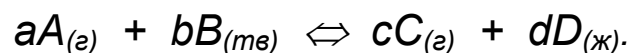
где P – общее давление в системе. Подставив значения P_i в (7.3), получим

$$K_P = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} \cdot P^{c+d-a-b} = K_N \cdot P^{\Delta_r n}. \quad (7.6)$$

Из (7.6) видно, что константа K_N зависит от давления при $\Delta_r n \neq 0$ в отличие от констант K_P и K_C .

7.3. Равновесие в гетерогенных системах с участием газов.

Рассмотрим химическое равновесие в гетерогенной системе при наличии газовой, жидкой и твёрдой фаз:



Предположим, что А, В, С не растворяются в D. Равновесные парциальные давления идеальных газов обозначим P_A и P_C . Тогда условия равновесия для такой системы запишутся так

$$a(\mu_A^0 + RT \ln P_A) + b\mu_B^0 = c(\mu_C^0 + RT \ln P_C) + d\mu_D^0, \quad (7.7)$$

где μ_B и μ_D не зависят от количества В и D, т. к. они образуют отдельные фазы. Величины μ_B и μ_D не зависят и от давления из-за

малости мольных объёмов конденсированных фаз (напомним уравнение $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$). Следовательно, (7.7) можно переписать

$$RT \ln \frac{P_C^c}{P_A^a} = a\mu_A^0 + b\mu_B^0 - c\mu_C^0 - d\mu_D^0 = f(T).$$

Выражение под логарифмом зависит только от температуры и тоже есть константа равновесия

$$K_{P(T)} = \frac{P_C^c}{P_A^a}.$$

В константу равновесия входят только газовые компоненты. Окончательно запишем

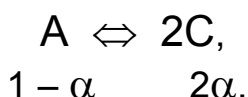
$$K_{P(T)} = \exp\left(-\frac{c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{RT}\right). \quad (7.8)$$

Необходимо обратить внимание на то, что константа равновесия зависит от природы конденсированных фаз (см. правую часть уравнения 7.8), хотя в саму K_P конденсированные фазы не входят. Все выводы останутся справедливыми, если твёрдое вещество B будет растворяться в жидкости D . В этом случае вместо μ_D^0 в формулы войдёт величина μ_D – химический потенциал D в насыщенном растворе B в D , отличающийся от химического потенциала чистой жидкости. Отметим, что химический потенциал B в насыщенном растворе совпадает с μ_B^0 вследствие фазового равновесия для вещества B .

7.4. Влияние давления на равновесие. Реальные газы.

Существует два возможных механизма влияния давления на положение равновесия. Первый механизм присущ только реальным газам и связан с изменением межмолекулярного взаимодействия с изменением давления (расстояния между молекулами). Второй механизм наблюдается и в реальных, и в идеальных газах. Он связан с тем, что изменение P сопровождается изменением соотношения между равновесными парциальными давлениями компонентов в случае реакции, идущей с изменением числа молей ($\Delta n = c + d - a - b \neq 0$). При этом парциальные давления изменяются таким образом, чтобы величина K_P оставалась постоянной. Рассмотрим этот случай на

примере простой реакции диссоциации. Пусть A_0 равно 1 моль, а превратилось α молей при переходе к равновесию



Константа равновесия будет иметь вид

$$K_P = \frac{P_C^2}{P_A}.$$

Сумма молей в равновесии $\sum n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$, а мольные доли "А" и "С" в равновесной смеси равны:

$$N_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad N_C = \frac{2\alpha}{1+\alpha}.$$

Парциальные давления реагентов

$$P_A = N_A \cdot P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_C = N_C \cdot P = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P.$$

Тогда константа равновесия примет вид

$$K_P = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P, \quad \text{а} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + 4P}}. \quad (7.9)$$

В формулу для K_P входит общее давление и величина α , а они взаимозависимо так изменяются, что константа равновесия остаётся постоянной ($T = \text{const}$, идеальные газы).

Задание. Разобрать влияние добавки инертного газа на положение равновесия в двух случаях 1) при $V = \text{const}$, 2) при $P = \text{const}$.

Другой механизм действия давления – это отклонения от идеального поведения газов с ростом давления. В этом случае константа равновесия K_P начинает зависеть от давления. Для реальных газов зависимость химического потенциала от давления записывается через летучесть

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i,$$

где μ_i^0 – не зависит от давления и состава смеси, f_i – зависит и от давления и от состава смеси, $\mu_i = \bar{G}_{i,m} \neq G_{i,m}^*$

Повторив все действия и рассуждения параграфа 7.2 для идеальных газов, получим

$$K_{f(T)} = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = \exp \left[-\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{RT} \right]. \quad (7.10)$$

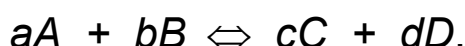
Величина K_f зависит только от температуры и не зависит от давления. Вся сложность взаимодействия молекул в смеси газов перенесена на определение парциальной летучести f_i . Если предположить справедливость физической модели, когда взаимодействие между молекулами компонента "i" такое же, как между молекулами "i" и остальными компонентами, то

$$f_i = f_{i,0} \cdot N_i, \quad (7.11)$$

где $f_{i,0}$ – летучесть чистого компонента при давлении, равном общему давлению смеси, N_i – мольная доля компонента. Формула (7.11) носит название **правила Льюиса**.

7.5. Уравнение изотермы химической реакции.

Рассмотрим идеальную газовую неравновесную систему



Начальные парциальные давления P'_A, P'_B, P'_C, P'_D отличаются от равновесных давлений без штрихового индекса. Сумма парциальных давлений равна P и не изменяется. Запишем изменение изобарно-изотермического потенциала системы при уменьшении A в результате реакции на $a \cdot dn$. Причём $a \cdot dn$ настолько мало, что P'_i и P не изменились. Учитывая, что $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P'_i$, получим

$$dG_{(P,T)} = \left\{ (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} \right] \right\} dn.$$

Комплекс под логарифмом обозначим через K'_P и тогда в интегральной форме при $\Delta n = 1$ моль запишем

$$\Delta_r G_{(P,T)} = \Delta_r G_{(T)}^0 + RT \ln K'_P = -RT \ln K_P + RT \ln K'_P \quad (7.12)$$

Уравнение (7.12) называется **уравнением изотермы химической реакции**. $\Delta_r G_{(P,T)}$ – изменение изобарно-изотермического потенциала при превращении " a " молей вещества A и " b " молей вещества B в продукты, в условиях постоянства всех парциальных давлений, равных начальным давлениям. Это возможно при очень большой системе.

Такие же выражения можно получить для K_C , K_f и для гетерогенных равновесий.

Чем больше $|\Delta_r G_{(P,T)}|$, тем дальше система от равновесия. Для равновесия $K_P = K'_P$ и $\Delta_r G_{(P,T)} = 0$. Таким образом, величина $\Delta_r G$ является мерой отклонения системы от равновесия. Численно $\Delta_r G$ представляет собой максимальную полезную работу реакции. Величина $\Delta_r G^0$ тоже максимальная полезная работа реакции, когда участники находятся в стандартных условиях.

По знаку $\Delta_r G_{(P,T)}$ можно судить о направлении химического превращения в неравновесной смеси реагентов и продуктов.

Если $\Delta_r G < 0$, то реакция возможна в прямом направлении от реагентов к продуктам. Это значит, что $K'_P < K_P$ и, следовательно, чтобы K'_P росло и приближалось к равновесному значению K_P , должен расти числитель, а это продукты.

Если $\Delta_r G > 0$ – реакция возможна в обратном направлении.

Анализ уравнения изотермы химической реакции позволяет сделать некоторые выводы:

1) Так как μ_i зависят от концентрации, то можно всегда подобрать такую смесь, чтобы реакция хоть немного, но прошла в нужном направлении.

2) Изменить знак $\Delta_r G$ можно, изменяя температуру, так как $\Delta_r G^0$ и K_P зависят от температуры.

3) Если в исходной смеси все газы находятся при стандартном давлении 1 атм., то в случае $\Delta_r G^0 < 0$ реакция пойдёт в сторону образования продуктов. Из условия $\Delta_r G^0 = 0$ можно найти температуру $T = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$, при которой в равновесии будут находиться

газообразные участники реакции в стандартном состоянии (парциальные давления равны 1 атм.)

4) Скорость процесса перехода к равновесию не зависит от абсолютного значения $\Delta_r G$ в большинстве случаев, а определяется кинетическими характеристиками системы.

7.6. Влияние температуры на константу равновесия.

В этом вопросе можно выделить несколько различных подходов к расчёту K_P для любой температуры T . Сам вид уравнения

$$\ln K_{P(T)} = -\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{RT} \quad (7.13)$$

указывает на первую возможность такого расчёта. Так как

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0,$$

то надо знать $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$ и C_P каждого участника реакции и можно вычислить $\Delta_r G_T^0$, а затем по формуле (7.13) вычислить и $K_{P(T)}$.

Второй подход состоит в использовании уравнения Гиббса – Гельмгольца

$$\left[\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Продифференцируем (7.13) по температуре при постоянном P

$$\frac{d \ln K_{P(T)}}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T}\right)}{dT},$$

и используя уравнение Гиббса – Гельмгольца, получим уравнение **изобары Вант Гоффа**:

$$\frac{d \ln K_{P(T)}}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}. \quad (7.14)$$

Если принять $\Delta_r H^0$ не зависящей от температуры (небольшой диапазон температур или $\Delta_r C_P = 0$), то (7.14) можно записать в интегральной форме

$$\ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \quad (7.15)$$

Уравнение (7.15) можно использовать и в случае грубых оценок K_P для любых температур, учитывая, что при больших абсолютных значениях $\Delta_r H^0$ слабо меняется с температурой. В таких расчётах надо знать $\Delta_r H_{298}^0$ и значение K_P при одной температуре.

Формула (7.14) даёт возможность и точного расчёта $K_{P(T)}$. Надо помнить, что $\Delta_r H_T^0$ включает в себя и члены с энтальпиями конденсированных фаз, несмотря на то, что в K_P входят только газовые компоненты. Получим эту формулу. Используем закон Кирхгофа в виде

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \int_0^T \Delta_r C_P dT,$$

где $\Delta_r C_P = \Delta\alpha + \Delta\beta \cdot T + \Delta\gamma \cdot T^2 + \dots$. Тогда $\Delta_r H_T^0$ запишется следующим образом

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \Delta\alpha \cdot T + \frac{1}{2} \Delta\beta \cdot T^2 + \frac{1}{3} \Delta\gamma \cdot T^3 + \dots$$

Подставив это выражение в (7.14), после интегрирования получим

$$\ln K_{P(T)} = -\frac{\Delta_r H_0^0}{RT} + \frac{\Delta\alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta\beta}{2R} \cdot T + \frac{\Delta\gamma}{6R} \cdot T^2 + \dots + J, \quad (7.16)$$

где J – константа интегрирования, которую можно определить, зная K_P при одной какой-либо температуре. Уравнение (7.16) **называют уравнением Габера**. Чтобы его использовать, надо знать:

- 1) Зависимость теплоёмкостей всех реагирующих веществ от температуры;
- 2) Хотя бы одно значение теплового эффекта реакции для вычисления значения $\Delta_r H_0^0$;

3) Значение константы равновесия реакции при некоторой температуре для определения постоянной интегрирования J .

Если теплоёмкости реагирующих веществ не известны в нужном интервале температур, то можно воспользоваться более точными формулами, чем (7.15). Приведём две таких формулы.

1) Предположим, что от 298 К и до температуры T , при которой ищется K_P , величины $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ не меняются. Тогда

$$\ln K_{P(T)} = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R}. \quad (7.17)$$

Значения констант равновесия, рассчитанные по (7.17), оказываются более точными, чем вычисленные по формуле (7.15). Укажем причины такого вывода. Выражения температурной зависимости энтальпии и энтропии реакции запишем в виде

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT,$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT,$$

тогда

$$\ln K_{P(T)} = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta_r C_P dT + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT.$$

Опыт показывает, что значения первого и второго интеграла мало отличаются друг от друга, что и объясняет повышенную точность формулы (7.17).

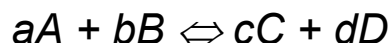
2) Если имеется хотя бы одно значение теплоёмкости каждого из реагирующих веществ, то можно вычислить $\Delta_r C_P$ и считать его постоянным. Вычислив интегралы, получим формулу более точную, чем (7.17)

$$\ln K_{P(T)} = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta_r C_P}{R} \left(\ln \frac{T}{298} - \frac{T-298}{T} \right). \quad (7.18)$$

Часто формула (7.18) даёт достаточное для практических целей приближение.

7.7 Равновесие в растворах Коэффициенты активности электролитов.

Если реакция



осуществляется в неидеальном растворе, то константа равновесия выражается формулой

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_C \cdot K\gamma = \exp\left[-\frac{\Delta_r G^0(T,C)}{RT}\right].$$

Активность "а" растворённого вещества, которое не диссоциирует в данном растворителе, равна произведению концентрации и коэффициента активности

$$a = C \cdot \gamma,$$

где C – молярная концентрация [моль/л]. Коэффициент активности при бесконечном разбавлении стремится к единице.

В случае электролита, который полностью диссоциирован в растворе, выражение для активности усложняется. Химический потенциал полностью диссоциированного электролита AX равен сумме химических потенциалов ионов A^+ и X^- :

$$\mu_{AX} = \mu_{A^+} + \mu_{X^-},$$

$$\mu_{AX}^0 + RT \ln a_{AX} = \mu_{A^+}^0 + RT \ln a_{A^+} + \mu_{X^-}^0 + RT \ln a_{X^-}, \quad (7.19)$$

где μ_{AX}^0 – химический потенциал AX при активности равной единице, $\mu_{A^+}^0$ и $\mu_{X^-}^0$ – химические потенциалы катиона и аниона при их активностях, равных единице. Поскольку $\mu_{AX}^0 = \mu_{A^+}^0 + \mu_{X^-}^0$, из уравнения (7.19) следует, что

$$a_{AX} = \left(a_{A^+}\right) \left(a_{X^-}\right).$$

Активности катиона и аниона можно выразить в виде:

$$a_{A^+} = C \cdot \gamma_+, \quad a_{X^-} = C \cdot \gamma_-,$$

тогда

$$a_{AX} = (C \cdot \gamma_+) (C \cdot \gamma_-) = C^2 \cdot \gamma_{\pm}^2, \quad (7.20)$$

где $\gamma_{\pm}$ - средний ионный коэффициент активности 1,1-валентного электролита. Согласно уравнению (7.20)

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.21)$$

Средний ионный коэффициент активности является важной величиной, поскольку его можно определить экспериментально. Коэффициенты активности отдельных ионов опытным путём получить нельзя. Принимается, что по мере приближения концентрации АХ к нулю средний ионный коэффициент активности стремится к единице. В случае молекул, распадающихся на многовалентные ионы, выражение для среднего ионного коэффициента активности усложняется.

Электролиты, молекулы которых распадаются на многовалентные ионы, оказывают большее влияние на ионные коэффициенты активности, чем 1,1-валентные электролиты. Чтобы учесть это влияние, Льюис вместо обычных концентраций ввёл ионную силу J , которая определяется соотношением

$$J = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots), \quad (7.22)$$

где суммирование распространяется на все виды ионов в растворе, а C_i – молярная концентрация i – го иона. Большее влияние многозарядного иона учитывается тем, что концентрация умножается на квадрат заряда. Ионная сила 1,1-валентного электролита согласно (7.22) равна его молярности.

Коэффициент активности электролита существенно зависит от концентрации. В разбавленных растворах взаимодействие между ионами представляет собой простое кулоновское притяжение или отталкивание.

Дебай и Хюккель показали, что в разбавленных растворах коэффициент активности γ_i иона с зарядом Z_i выражается формулой

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}, \quad (7.23)$$

$$\text{где } A = \frac{1}{2,303} \cdot \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot N_A}{1000}}.$$

Для воды при 298 К $\epsilon = 78,54$, проницаемость вакуума $\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12}$ кл²/Дж·моль, тогда значение $A = 0,509$ л^{0,5}/моль^{0,5}.

Если перейти к среднему ионному коэффициенту активности, то выражение для него будет иметь вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{J}. \quad (7.24)$$

где Z_+ и Z_- – модули зарядов ионов.

Формула (7.24) справедлива для растворов с ионной силой около 0.01 М и представляет собой предельный закон для малых концентраций, как и закон идеальных газов для низких давлений. Экспериментальная и теоретическая зависимости среднеионного коэффициента активности изображены на рис. 7.1.

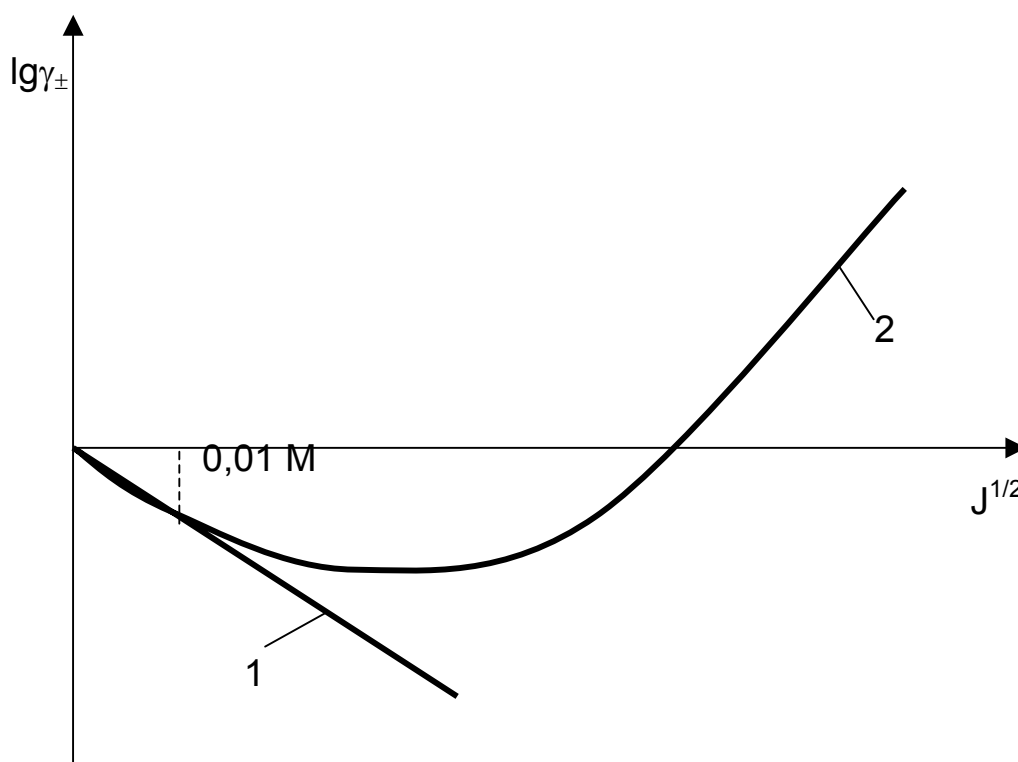
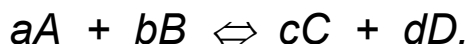


Рис 7.1. Экспериментальная и теоретическая зависимости логарифма среднеионного коэффициента активности от ионной силы раствора:

1 – формула (7.24); 2 – эксперимент.

7.8 Расчёт константы равновесия через молекулярную статсумму Z.

Запишем модельную газовую реакцию в виде



Константа равновесия в случае идеальных газов представляется формулой

$$R \ln K_{P(T)} = -\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{T} = \Delta_r S_{(T)}^0 - \frac{\Delta_r H_{(T)}^0}{T}.$$

Запишем стандартную энтальпию реакции в следующем виде

$$\Delta_r H_{(T)}^0 = \Delta_r H_0^0 + \Delta_r [H_{(T)}^0 - H_0^0],$$

тогда

$$R \ln K_{P(T)} = \Delta_r S_{(T)}^0 - \frac{\Delta_r [H_{(T)}^0 - H_0^0]}{T} - \frac{\Delta_r H_0^0}{T} = \Delta_r A_{(T)}^0 - \frac{\Delta_r H_0^0}{T}.$$

Величина $\Delta_r A_{(T)}^0$ называется **стандартным приведённым потенциалом реакции**. Для отдельного компонента стандартный мольный приведённый потенциал будет иметь вид

$$A_{(T)}^0 = S_{(T)}^0 - \frac{H_{(T)}^0 - H_0^0}{T} = R \ln \frac{Z_{(T)}^0}{N_A} \quad (7.25)$$

Запишем выражение для стандартного приведённого потенциала реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r A_{(T)}^0 &= \left[R \ln \left(\frac{Z_C^0}{N_A} \right)^c + R \ln \left(\frac{Z_D^0}{N_A} \right)^d \right] - \left[R \ln \left(\frac{Z_A^0}{N_A} \right)^a + R \ln \left(\frac{Z_B^0}{N_A} \right)^{b\%} \right] = \\ &= R \ln \left[\frac{(Z_C^0)^c \cdot (Z_D^0)^d}{(Z_A^0)^a \cdot (Z_B^0)^{b\%}} \cdot \left(\frac{1}{N_A} \right)^{\Delta_r n} \right]. \end{aligned}$$

Можно записать окончательное выражение для константы равновесия:

$$K_{P(T)} = \left(\frac{1}{N_A} \right)^{\Delta_r n} \cdot \frac{(Z_C^0)^c \cdot (Z_D^0)^d}{(Z_A^0)^a \cdot (Z_B^0)^e} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT}}, \quad (7.26)$$

где $Z_i^0 = Z_{пост}^0 \cdot Z_{вр} \cdot Z_{кол} \cdot Z_{эл}$ – молекулярная статсумма, рассчитанная для стандартного давления 1 атм и температуры равновесия Т. Это фактически означает, что поступательная статсумма

$$Z_{пост}^0 = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot V,$$

где $V = \frac{RT}{101325 \text{ Па}}$ – объём, занимаемый молем газа при $P = 1 \text{ атм}$

и температуре Т.

В такой записи выражения для объёма все величины в формуле для $Z_{пост}$ надо подставлять в системе СИ.

Воспользовавшись связью между константами равновесия, выраженных через давления (атм) и через концентрации (моль/л) участников равновесия в виде

$$K_P = K_C \cdot (R'T)^{\Delta_r n},$$

где $R' = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} / \text{моль} \cdot \text{К}$. Запишем эту же формулу с указанием размерностей

$$K_{P[atm]}^{\Delta_r n} = K_C \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]^{\Delta_r n} \left(R'T \left[\frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль}} \right]^{\Delta_r n} \right),$$

из которой видно, что размерности обеих частей одинаковы. Подставляя вместо K_P её значение по (7.26) можно получить выражения для K_C в разных размерностях:

$$K_C = \left(\frac{1}{N_A} \right)^{\Delta_r n} \cdot \frac{\left(\frac{Z_C^0}{V} \right)^c \left(\frac{Z_D^0}{V} \right)^d}{\left(\frac{Z_A^0}{V} \right)^a \left(\frac{Z_B^0}{V} \right)^b} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT} \right) \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right]^{\Delta_r n}, \quad (7.27)$$

$$K_C = \frac{\left(\frac{Z_C^0}{V} \right)^c \left(\frac{Z_D^0}{V} \right)^d}{\left(\frac{Z_A^0}{V} \right)^a \left(\frac{Z_B^0}{V} \right)^b} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT} \right) \left[\frac{1}{\text{Л}} \right]^{\Delta_r n}. \quad (7.28)$$

Итак, для расчёта константы равновесия надо знать следующие характеристики молекул участников реакции:

- 1) Массы молекул;
- 2) Углы и межатомные расстояния для расчёта моментов инерции;
- 3) Частоты колебаний;
- 4) Электронные уровни и их статистические веса;
- 5) Стандартные энтальпии образования при $T = 0$ К.

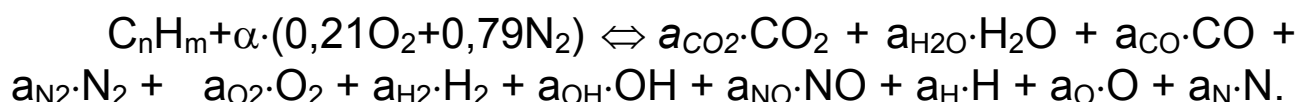
7.9 Расчёт равновесия сложных химических систем.

В обобщённом виде задача ставится так. Известны количества (парциальные давления, концентрации) исходных веществ и их начальное состояние (P_0 , T_0). В системе при прохождении химических реакций устанавливается равновесие при $P = \text{const}$ или $V = \text{const}$. Надо определить равновесные концентрации или парциальные давления в системе и её конечную равновесную температуру. Поддержание постоянного объёма или постоянного давления в системе приводит к разным равновесным состояниям, однако методы расчёта в обоих случаях аналогичны. Если рассматривается изолированная система, то речь идёт о расчёте **адиабатической температуры реакции**.

В качестве наглядного примера рассмотрим задачу о расчёте адиабатической температуры высокотемпературного окисления углеводорода в воздухе и равновесного состава продуктов такого окисления. Процесс окисления и установления равновесия проведём в изолированной системе при $P = 1$ атм.

В наиболее часто встречающемся случае в исходной смеси содержится 4 элемента С, Н, О, N. В продуктах окисления представляют интерес обычно 11 компонент (веществ). Так как равновесие при высокотемпературном окислении сильно сдвинуто в сторону продуктов, то равновесной концентрацией углеводорода можно пренебречь. Ещё одной неизвестной величиной является адиабатическая температура реакции. Таким образом, имеется 12 неизвестных, для нахождения которых надо составить 12 уравнений.

Запишем брутто реакцию окисления



где α и a_i — стехиометрические коэффициенты.

Концентрации других веществ, как показывает эксперимент и расчёт, пренебрежимо малы, и их можно не учитывать. Равновесные концентрации указанных веществ в продуктах окисления связаны реакциями между ними. Таких реакций может быть много. Но можно показать, что для системы состоящей из K компонентов и L элементов, количество независимых реакций и соответственно уравнений равновесия равно $(K - L)$. Таким образом, для рассматриваемой системы из 11 компонентов и 4 элементов можно составить 7 независимых реакций, связывающих равновесные концентрации указанных веществ.

Вообще безразлично, какие реакции выбрать для расчёта. Важно только, чтобы они были независимы. Это означает, что операции суммирования или вычитания не должны приводить к получению другой записанной реакции. Обычно расчёт равновесия продуктов сгорания выполняется по следующим реакциям:

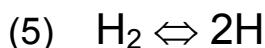
$$(1) \quad CO_2 \Leftrightarrow CO + 0,5O_2, \quad K_1 = \frac{P_{CO} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{CO_2}},$$

$$(2) \quad H_2O \Leftrightarrow H_2 + 0,5O_2, \quad K_2 = \frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}},$$

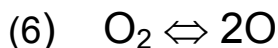
$$(3) \quad H_2O \Leftrightarrow OH + 0,5H_2, \quad K_3 = \frac{P_{OH} \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{P_{H_2O}},$$



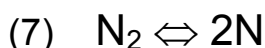
$$K_4 = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}},$$



$$K_5 = \frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}},$$



$$K_6 = \frac{P_{\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}},$$



$$K_7 = \frac{P_{\text{N}}^2}{P_{\text{N}_2}}.$$

Температурные зависимости констант равновесий (1) – (7) берутся из справочника. Таким образом, имеется 7 уравнений связывающих 11 парциальных давлений компонентов продуктов окисления.

Очевидно, что количество атомов элементов С, Н, О, N, содержащихся в 1 кг исходной смеси, должно равняться количеству атомов тех же элементов, содержащихся в 1 кг продуктов окисления. Это условие позволяет составить 4 уравнения баланса вещества.

Пусть в 1 кг исходной смеси содержится M_{H} кг водорода, M_{C} кг углерода, M_{O} кг кислорода и M_{N} кг азота, тогда балансные уравнения будут выглядеть так:

$$(8) \quad M_{\text{H}} = \left(2 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} + 2 \frac{P_{\text{H}_2}}{P} + 1 \frac{P_{\text{OH}}}{P} + 1 \frac{P_{\text{H}}}{P} \right) \cdot \nu_{\text{np}} =$$

$$= \frac{2P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{OH}} + P_{\text{H}}}{P} \cdot \nu_{\text{np}}.$$

$$(9) \quad M_{\text{C}} = 12 \cdot \frac{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}}{P} \cdot \nu_{\text{np}},$$

$$(10) \quad M_{\text{O}} = 16 \cdot \frac{2P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{OH}} + 2P_{\text{O}_2} + P_{\text{NO}} + P_{\text{O}}}{P} \cdot \nu_{\text{np}}$$

$$(11') \quad M_{\text{N}} = 14 \cdot \frac{2P_{\text{N}_2} + P_{\text{NO}} + P_{\text{N}}}{P} \cdot \nu_{\text{np}}.$$

В этих формулах количество молей продуктов определяется как

$$V_{np} = \frac{1_{кг}}{\mu_{np}} = \frac{1_{кг}}{\frac{\sum \mu_i \cdot P_i}{P}} = \frac{P}{\sum \mu_i \cdot P_i},$$

где μ – молекулярный вес.

Приведённые уравнения баланса не являются независимыми в силу очевидного соотношения между левыми частями

$$M_H + M_C + M_O + M_N = 1$$

Фактически получается три независимых уравнения баланса элементов. Обычно задаётся общее давление P , при котором происходит реакция. Из этого условия получается одиннадцатое уравнение

$$(11) \quad P = \sum P_i \quad (i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \dots, \text{N})$$

Необходимо составить ещё одно уравнение, используя закон сохранения энергии. Для оговорённых условий изолированной системы при $P = \text{const}$ – это равенство полных энтальпий 1 кг исходной смеси реагентов при T_0 и 1 кг продуктов окисления при температуре T_r :

$$(12) \quad J_{\text{реаг.}(T_0)} = J_{\text{пр}(T_r)}.$$

Полная энтальпия вещества определяется формулой

$$J_{(T)} = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T C_P dT. \quad (7.29)$$

и используется в инженерных расчётах.

Полная энтальпия реагентов при $T_0 = 298 \text{ K}$ равна:

$$J_{\text{реаг.}(298)} = \Delta_f H_{298(C_m H_n)}^0,$$

так как $\int_{298}^{298} C_{P,i} dT = 0$ и $\Delta_f H_{(O_2, N_2)}^0 = 0$.

Полная энтальпия продуктов окисления при конечной температуре реакции T_e запишется в виде

$$J_{\text{пр}(T_r)} = a_{\text{CO}_2} \cdot \Delta_f H_{298(\text{CO}_2)}^0 + \int_{298}^{T_r} a_{\text{CO}_2} \cdot C_P^{\text{CO}_2} \cdot dT + \dots,$$

где суммирование в правой части последнего выражения идёт по всем продуктам. Эти две энтальпии равны и результат запишется в виде

$$(12') \quad -\Delta_r H_{298}^0 = \int_{298}^{T_r} \sum_i a_i \cdot C_{P,i} dT.$$

Уравнение (12') часто можно решить приближённо графически, учитывая в продуктах только значимые для энергетики реакции компоненты, такие как CO_2 , H_2O , N_2 , иногда O_2 и CO . Существуют различные способы решения полученной системы уравнений (1 – 12), как приближённые, так и точные численные решения. В конце концов задача сводится к вычислению равновесного состава при заданных параметрах P и T системы. В таблице 7.1 приведён результат расчёта равновесного состава системы и адиабатическая температура реакции при $T_0 = 298 \text{ K}$ и $P_0 = 1 \text{ атм} = \text{const}$.

Таблица 7.1. Адиабатические температуры реакции и равновесный состав продуктов окисления водорода и ацетилена. $T_0 = 298 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$.

Состав смеси (мольные доли)	H_2 + воздух (стехиометр. состав)	C_2H_2 + воздух (стехиометр. состав)
T K	2370	2520
CO_2	-	0,12
CO	-	0,04
H_2O	0,32	0,07
O_2	0,004	0,01
O	0,0005	0,002
H_2	0,02	0,004
H	0,002	0,002
OH	0,01	0,01
NO	0,002	0,006
N_2	0,65	0,73

8. ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

8.1 Статистика реальных газов

Отличие свойств реальных газов от свойств идеального газа обусловлено наличием межмолекулярного взаимодействия. Теория реальных газов направлена на оценку обусловленного этими взаимодействиями вклада в термодинамические функции.

Любую термодинамическую функцию $\Phi(T, V)$ реальной системы можно представить в виде суммы её значения для идеального газа и вклада межмолекулярных взаимодействий $\Phi_{\text{вз}}$:

$$\Phi(T, V) = \Phi_{\text{ид}}(T, V) + \Phi_{\text{вз}} \quad (8.1)$$

В (8.1) V – мольный объём системы, а значение $\Phi_{\text{ид}}$ берётся для идеального газа состоящего из тех же молекул, что и реальная система. Обе системы рассматриваются при одинаковых параметрах состояния.

Следуя выводам из раздела 3 большую статистическую сумму реальной системы можно записать в виде

$$Q_{(T,V)} = Q_{\text{ид}(T,V)} \cdot \frac{\vec{Q}_{(T,V)}}{V^N}, \quad (8.2)$$

где $\vec{Q}_{(T,V)}$ – конфигурационная статистическая сумма или конфигурационный интеграл. Для системы из N взаимодействующих частиц, занимающей объём V при температуре T , конфигурационный интеграл можно вычислить по формуле

$$\vec{Q}_{(T,V)} = \int_V \dots \int_V \exp\left(-\frac{U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT}\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (8.3)$$

где $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ – потенциальная энергия взаимодействия системы N молекул. В (8.3) учтены только центральные силы межмолекулярного взаимодействия, зависящие от координат центра масс молекул. Интегрирование ведётся по всем конфигурациям системы. При учёте нецентральных сил взаимодействия интегрирование ведётся не только по координатам центра масс, но и по угловым переменным. В случае идеального газа $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 0$ и тогда

$$\vec{Q}_{(T,V)} = V^N.$$

Для вычисления (8.3) приходится вводить простые модели межмолекулярных взаимодействий. Вводится потенциал взаимодействия между двумя частицами $u(ij)$, и в первом приближении предполагается, что

$$U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u(ij) = \sum_{i < j} u(ij),$$

т.е. потенциальная энергия взаимодействия системы N частиц равна сумме парных взаимодействий всех частиц. Чтобы каждую пару не учитывать дважды, перед первой суммой стоит множитель $\frac{1}{2}$. Таким образом, можно вычислить интеграл в (8.3) и найти вклад взаимодействий в термодинамическую функцию Φ .

Например, для свободной энергии Гельмгольца F

$$F = -kT \cdot \ln Q,$$

и тогда

$$F_{\text{вз}} = F(T, V) - F_{\text{ид}}(T, V) = -kT \cdot \ln \frac{\bar{Q}_{(T,V)}}{V^N}. \quad (8.4)$$

Вклад взаимодействий в энтропию можно получить из (8.4):

$$S_{\text{вз}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{вз}}}{\partial T} \right)_V = k \cdot \ln \frac{\bar{Q}_{(T,V)}}{V^N} + kT \cdot \left(\frac{\partial \ln \bar{Q}_{(T,V)}}{\partial T} \right)_V \quad (8.5)$$

Вклад межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции определяется конфигурационным интегралом и его вычисление представляет основную проблему статистической теории реальных систем

8.2. Вычисление термодинамических функций реальных систем через уравнение состояния.

Для газов и жидкостей неидеальный вклад в термодинамические функции можно рассчитывать, основываясь на термическом уравнении состояния системы вида $\psi(P, V, T) = 0$. Теоретический анализ проводится по схеме:

Уравнение состояния → Дифференциальное уравнение →
→ Неидеальный вклад

1) Уравнение состояния.

Простейшее уравнение состояния, описывающее реальный газ и жидкость, это уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (8.5)$$

где a и b – константы, характеризующие вещество, V – мольный объём. Есть и более сложные уравнения, пригодные для более плотных газов и лучше описывающие жидкость. Но все они получены на основе эксперимента, т.е. являются эмпирическими.

2) Дифференциальное уравнение.

Дифференциальные уравнения термодинамики дают связь между термодинамическими функциями и переменными P , V , T , которые в свою очередь связаны уравнением состояния.

Метод получения дифференциальных уравнений основан на использовании фундаментального уравнения термодинамики

$$dU = TdS - PdV \quad (8.6)$$

и соотношений между термодинамическими функциями.

Разберём пример с энтальпией. Задача состоит в вычислении изменения энтальпии при увеличении давления, когда нельзя пренебрегать взаимодействием между молекулами. Используя соотношение $H = U + PV$ и (8.6) получим

$$dH = TdS + VdP. \quad (8.7)$$

На основании (8.7) можно записать две производные:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V. \quad (б)$$

Теперь из (а) и (б) можно найти смешанные производные:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = T \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T}, \quad (\text{а'})$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = T \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{б'})$$

Так как смешанные производные равны, то из (а') и (б') получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (8.8)$$

Формула (8.8) имеет и самостоятельное значение, так как даёт зависимость энтропии от давления. Подставив (8.8) в (б), получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V. \quad (8.9)$$

Уравнение (8.9) отвечает поставленной задаче. При известном уравнении состояния можно вычислить изменение энтальпии при переходе системы к другому давлению. Например, для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P},$$

тогда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - T \cdot \frac{R}{P} + V = 0,$$

т.е. энтальпия от давления не зависит.

Таким образом, можно получить связь любой термодинамической функции состояния с изменением параметров состояния.

Изменение любой термодинамической функции $\Phi(P, V, T)$ при переходе системы к другим параметрам состояния могут быть определены с помощью соотношений в интегральной форме

$$\Phi(T, V_2) - \Phi(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} f(T, P, V) \cdot dV, \quad (8.10)$$

$$\Phi(T, P_2) - \Phi(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \varphi(T, P, V) \cdot dP. \quad (8.11)$$

Необходимо знание уравнения состояния $\psi(P, V, T) = 0$, тогда интегралы (8.10) и (8.11) можно вычислить. Если за параметры V_1 и P_1 выбрать объём и давление, при которых $\Phi = \Phi_{ud}(T, V)$, то указанные интегралы дают возможность вычислить $\Phi_{\epsilon 3}$, т.е. вклад в величину термодинамической функции, обусловленный межмолекулярным взаимодействием.

В качестве примера вычислим $S_{\epsilon 3}(V, T)$.

Легко получить формулу аналогичную (8.8) для зависимости энтропии от объёма

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

тогда

$$S(T, V_2) - S(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot dV.$$

Но при изменении объёма идеального газа его энтропия изменится. Эту величину надо учесть при расчёте вклада в энтропию только от межмолекулярного взаимодействия. Рассчитаем вклад при изменении объёма для идеального газа

$$S_{ud}(T, V_2) - S_{ud}(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} \cdot dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При $V_1 \rightarrow \infty$ $S(T, V_1) \rightarrow S_{ud}(T, V_1)$ и тогда, опустив индекс при V_2 запишем

$$S_{\epsilon 3}(T, V) = S(T, V) - S_{ud}(T, V) = \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] \cdot dV.$$

Для газа Ван-дер-Ваальса $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$, и тогда имеем

$$S_{\text{вз}}(T, V) = R \ln \frac{V-b}{V}. \quad (8.12)$$

Рассчитаем $S_{\text{вз}}$ для газа CO_2 при переходе от состояния $P_1 = 1$ атм, $T = 373$ К к состоянию $P_2 = 1000$ атм и $T = 373$ К.

Из справочных данных для CO_2 : $T_{\text{кр}} = 304$ К, $P_{\text{кр}} = 73$ атм вычислим константы Ван-дер-Ваальса:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_{\text{кр}}^2}{P_{\text{кр}}} = \frac{27 \cdot (0,082 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}})^2 \cdot (304 \text{ К})^2}{73 \text{ атм}} = 3,58 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}^2}{\text{моль}^2},$$

$$b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8P_{\text{кр}}} = \frac{0,082 \cdot 304}{8 \cdot 73} = 0,0427 \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Значение объёма, удовлетворяющее уравнению Ван-дер-Ваальса при $P_2 = 1000$ атм и $T = 373$ К находится из кубического уравнения (8.5) относительно V . Оно равно $V = 0,0573$ л/моль, тогда

$$V-b = 0,0146 \text{ л/моль}.$$

Подстановкой этих значений в уравнение (8.12) получим:

$$S_{\text{вз}} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \ln \frac{0,0146}{0,0573} = -11,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Разность энтропии идеального газа при 1 атм и 1000 атм равна

$$\Delta S_{\text{ид}} = -8,31 \cdot \ln \frac{1000}{1} = -57,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Общее изменение энтропии при переходе от 1 атм к 1000 атм составит $-68,8$ Дж/(моль·К).

Такой же расчёт можно провести и для энтальпии образования CO_2 . Задача ставится таким образом: как изменится энтальпия образования CO_2 при переходе от стандартных условий к давлению

1000 атм. Температура системы постоянна и равна 373 К, что выше критической температуры. Значения энтальпии образования и энтропии CO_2 в стандартных условиях равны $\Delta_f H_{298}^0 = -394$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 213$ Дж/моль·К. Результаты расчёта изменения энтальпии образования и энтропии при переходе от $P = 1$ атм к давлению $P = 1000$ атм и $T = 373$ К представлены в таблице 8.1.

Таблица 8.1. Изменения энтальпии образования и энтропии при переходе от $P = 1$ атм к давлению $P = 1000$ атм при $T = 373$ К

Изменение термодинам. функции	Идеальный газ	Реальный газ	
		Эксперимент. данные	Расчёт по уравн. Ван-дер-Ваальса
$\Delta H = H_{\text{вз}}$ кДж/моль	0	– 8	– 3,6
$\Delta S = S_{1000} - S_1$ Дж/моль·К	– 57,4	– 74	– 68,8
$S_{\text{вз}}$ Дж/моль·К	0	– 16,6	– 11,4

Если уравнение Ван-дер-Ваальса представить в приведённых координатах (π , φ , τ), то можно построить обобщённые диаграммы $\Phi_{\text{вз}}(\pi, \tau)$, справедливые для всех веществ, подчиняющихся этому уравнению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. Т. 1. М. Химия, 1970. 592 с.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия / Пер. с англ. под ред. Топчиевой К. В. М.: Мир, 1978. 645 с.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 520 с.
4. Мелвин – Хьюз Э. А. Физическая химия / Пер с англ. под ред. Герасимова Я. И. в двух книгах. М.: Издательство. 1962. 1148 с.
5. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
6. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 456 с.
7. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Уч. пособие для вузов / Под ред. Никольского Б. П. Л.: Химия, 1987. 880 с.
8. Хачкурузов Г. А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1979. 268 с.
9. Шляпинтох В. Я., Замараев К. И., Пурмаль А. П. Химическая термодинамика. М.: МФТИ, 1975. 280 с.
10. Эткинс П. Физическая химия / Пер. с англ. Бутина К. П. Т 1 и 2. М.: Мир, 1980. 580 и 584 с.