

Глава 15. Основы химической термодинамики

15.1. Термохимия. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа

15.2. Химическое равновесие и второй закон термодинамики

15.3. Константа равновесия и степень диссоциации

15.4. Тепловой закон Нернста

предыдущая глава

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основу химической термодинамики составляет приложение первого и второго законов термодинамики, а также закона Нернста, излагаемого в настоящей главе, к процессам, в ходе которых совершаются химические преобразования.

Применение первого закона термодинамики к химическим процессам позволило создать самостоятельный раздел науки — термохимию, с помощью которой оказалось возможным решение таких практически важных вопросов, как определение тепловых эффектов реакций и их зависимости от параметров, при которых реакции протекают.

Любой химический процесс может быть при необходимых условиях доведен до некоторого, внешне стабильного состояния равновесия. Для одной и той же реакции состояние равновесия зависит от ряда условий и прежде всего от температуры. Изучение химических равновесий на основе второго закона термодинамики позволяет выявить условия, при которых может протекать требуемый химический процесс, и пределы, до которых он может быть доведен, т.е. равновесный состав.

Для того чтобы показать, какое большое значение имеет изучение условий равновесия, приведем следующий пример. В результате сжигания углерода в кислороде воздуха в качестве конечных продуктов образуются CO и CO_2 . Соотношение между CO и CO_2 в продуктах сгорания при соприкосновении с раскаленным углеродом (например, в слое угля, продуваемого нагретым воздухом) может резко меняться в зависимости от температуры. Так, при температуре выше 800°C доля CO_2 составляет свыше 80 %, а доля CO — менее 20 %. При температуре же менее 550°C соотношение CO и CO_2 становится обратным. Очевидно, что соотношение между CO и CO_2 имеет большое значение. Применительно, например, к топке котла необходимо стремиться к возможно более полному сгоранию (т.е. к увеличению доли CO_2 в продуктах сгорания), с тем чтобы наилучшим образом использовать сжигаемое топливо. В газогенераторной установке, в результате работы которой образуется горючий газ, наоборот, следует принимать меры к тому, чтобы сгорание было неполным и, следовательно, больше образовывалось CO и меньше CO_2 . Для того чтобы наиболее эффективно организовать процесс окисления углерода, в обоих случаях необходимо осуществить соответствующие условия ведения процесса. Естественно, что эти условия для двух рассматриваемых случаев должны быть различными, а для правильного выбора условий протекания процесса необходимо изучение химического равновесия.

к оглавлению главы 15

15.1. Термохимия. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа

Как известно, химические реакции можно разделить на *экзотермические*, т.е. протекающие с выделением теплоты, и *эндотермические*, т.е. протекающие с поглощением теплоты. Уравнение первого закона термодинамики для процесса, сопровождающегося химическими превращениями, имеет следующий вид [см. (2.38)]:

$$dQ = dU + pdV + dL^*,$$

где pdV — дифференциал работы расширения; dL^* — дифференциал других возможных видов работы, совершающейся в процессе химической реакции (напри-

мер, электрической работы, магнитной работы). Выше уже отмечалось, что выбор знаков для теплоты и работы является условным. И хотя в термохимии часто полагают Q положительным при выделении теплоты системой в ходе реакции, мы будем по-прежнему считать положительными теплоту, сообщаемую системе, и работу, произведенную системой.

Под тепловым эффектом реакции понимается количество теплоты, выделяющейся (экзотермическая реакция) или поглощающейся (эндотермическая реакция) при неизменных V и T или при неизменных p и T и при условии, что системой может производиться только работа расширения ($dL^* = 0$). В соответствии с этим в химической термодинамике пользуются двумя значениями тепловых эффектов: теплового эффекта изохорно-изотермической реакции Q_v и теплового эффекта изобарно-изотермической реакции Q_p .

Читателя не должно смущать то обстоятельство, что рассматриваются процессы, протекающие при двух неизменных параметрах: V и T или p и T . Если бы в системе не происходило химических изменений, то постоянство любых двух параметров означало бы невозможность протекания процесса и состояние системы изображалось бы соответствующей точкой, например в p, V - или T, S -диаграмме. В случае же, когда совершаются химические преобразования, система обладает еще хотя бы одной переменной, определяемой ее составом. Поэтому возможны процессы, протекающие при двух неизменных параметрах, в частности при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ или $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. В этом смысле химическая реакция аналогична процессу фазового перехода, например процессу испарения, протекающему при постоянных давлении и температуре.

Для изохорно-изотермического процесса работа расширения равна нулю и, поскольку согласно условию $dL^* = 0$, уравнение первого закона принимает вид

$$dQ_v = dU$$

или

$$Q_v = U_2 - U_1. \quad (15.1)$$

Для изобарно-изотермической реакции ¹⁾

$$dQ_p = dU + pdV = d(U + pV) = dH$$

или

$$Q_p = H_2 - H_1. \quad (15.2)$$

Таким образом, тепловой эффект изохорно-изотермической реакции определяется изменением внутренней энергии системы, а тепловой эффект изобарно-изотермической реакции — изменением энтальпии системы. Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, значения Q_v и Q_p однозначно определяются соответствующими начальными и конечными состояниями системы.

Изложенное составляет основу закона, открытого в 1840 г. русским химиком Г.И. Гессом. Закон Гесса может быть сформулирован так: *тепловой эффект реакции, состоящей из нескольких промежуточных стадий, не зависит от этих промежуточных стадий или их последовательности, а полностью определяется начальным и конечным состояниями системы*²⁾.

Закон Гесса может быть выражен также следующим образом: если система посредством ряда химических превращений совершает круговой процесс при

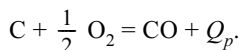
¹⁾ Для этой реакции $Vdp = 0$.

²⁾ Следует заметить, что этот закон был установлен Г.И. Гессом независимо от закона сохранения энергии и имел тогда особенно большое практическое значение. Теперь мы рассматриваем его как логическое следствие первого начала термодинамики.

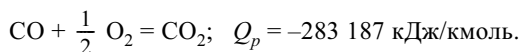
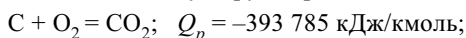
неизменных температуре и объеме или неизменных температуре и давлении, то алгебраическая сумма тепловых эффектов реакций должна быть равна нулю. Эта формулировка закона Гесса не требует дополнительных разъяснений, так как хорошо известно, что в результате кругового процесса значения функций состояния остаются неизменными, в частности для кругового процесса $\Delta U = 0$ и $\Delta H = 0$, а значит, как показано выше, алгебраическая сумма тепловых эффектов должна быть равна нулю.

С помощью закона Гесса можно решать многие практически важные задачи, в частности определять значения тепловых эффектов реакций, трудно измеряемых экспериментально, на основе известных тепловых эффектов некоторых других реакций. Рассмотрим один пример.

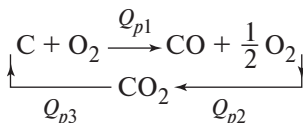
Допустим, что требуется определить тепловой эффект реакции неполного сгорания углерода при постоянном давлении



Допустим также, что известны тепловые эффекты при $p = \text{const} = 760$ мм рт. ст. = $101,325$ кПа и $t = \text{const} = 25$ °С двух других реакций:



Для решения такого рода задачи представим себе следующий изобарно-изотермический круговой процесс:



(здесь Q_{p1} , Q_{p2} и Q_{p3} — тепловые эффекты соответствующих реакций).

Но в соответствии с законом Гесса

$$Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3} = 0,$$

откуда искомым тепловым эффектом реакции определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{p1} &= -Q_{p2} - Q_{p3} = 283\,187 - 393\,785 = \\ &= -110\,598 \text{ кДж/кмоль CO.} \end{aligned}$$

Из закона Гесса вытекают очевидные следствия, имеющие практическое значение, и в частности следующие:

1. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым это соединение получено. Нетрудно видеть, что сказанное является не более чем несколько иным изложением первой приведенной нами формулировки закона.

2. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения до определенных продуктов равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же продуктов (это положение иногда называют законом Лавуазье и Лапласа).

3. Разность между тепловыми эффектами превращения двух различных систем в одинаковые продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одной системы в другую. Или наоборот: разность тепловых эффектов превращения двух одинаковых химических систем в различные продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одних продуктов реакции в другие. Так как в термохимических таблицах часто приводятся значения тепловых эффектов образования (теплот образования) веществ из элементов в изобарно-изотермическом

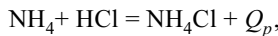
процессе при так называемых стандартных условиях ($p = 760$ мм рт. ст. = $= 101,325$ кПа и $t = 25$ °C), то это же следствие из закона Гесса можно сформулировать следующим образом: тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, т.е.

$$Q_p = \sum_{i=1}^n (Q_{piобр})_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^k (Q_{pjобр})_{\text{исходн}}. \quad (15.3)$$

Иногда в таблицах приводятся значения тепловых эффектов сгорания (теплот сгорания) веществ, обычно также в изобарно-изотермическом процессе или стандартных условиях. При этом имеется в виду, что осуществляется полное сгорание. Для этого случая третье следствие закона Гесса можно сформулировать так: тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции, т.е.

$$Q_p = \sum_{i=1}^k (Q_{piсгор})_{\text{исходн}} - \sum_{i=1}^n (Q_{piсгор})_{\text{прод}}. \quad (15.4)$$

Рассмотрим следующий пример. Допустим, требуется определить тепловой эффект реакции синтеза хлористого аммония из аммиака и хлористого водорода, если известны теплоты образования из простых веществ всех трех участников реакции. Реакцию



в которой искомой величиной является Q_p , можем представить в виде схемы, показанной на рис. 15.1.

Согласно закону Гесса

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3},$$

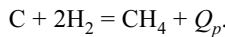
но

$$Q_{p1} = -(Q_{pобр})_{\text{NH}_3}; \quad Q_{p2} = -(Q_{pобр})_{\text{HCl}}; \quad Q_{p3} = (Q_{pобр})_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

и, следовательно,

$$Q_p = (Q_{pобр})_{\text{NH}_4\text{Cl}} - (Q_{pобр})_{\text{NH}_3} - (Q_{pобр})_{\text{HCl}}.$$

Рассмотрим другой пример. Зная теплоты сгорания C, H₂ и CH₄, определим тепловой эффект реакции синтеза метана (рис. 15.2):



Согласно закону Гесса

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3},$$

но так как

$$Q_{p1} = (Q_{pсгор})_{\text{C}}; \quad Q_{p2} = (Q_{pсгор})_{2\text{H}_2}; \quad Q_{p3} = -(Q_{pсгор})_{\text{CH}_4},$$

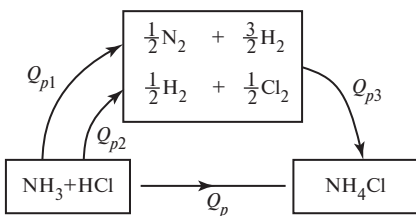


Рис. 15.1

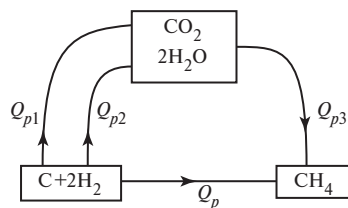


Рис. 15.2

то

$$Q_p = (Q_{p \text{ стор}})_C + (Q_{p \text{ стор}})_{2\text{H}_2} - (Q_{p \text{ стор}})_{\text{CH}_4}.$$

Два последних примера поясняют следствия из закона Гесса.

Значения тепловых эффектов Q_v и Q_p в общем случае различны. Это объясняется тем, что в изобарно-изотермическом процессе может быть произведена работа расширения. Разумеется, работа расширения будет отличной от нуля только в случае изменения объема системы. Практически изменение объема системы в изобарно-изотермическом процессе имеет место в результате изменения числа молей газообразных участников реакции.

Рассмотрим случай, когда все реагенты обладают свойствами идеального газа. Допустим, что суммарное число молей исходных веществ равно $\nu_{\text{исх}}$, а суммарное число молей продуктов реакции равно $\nu_{\text{прод}}$. Изменение числа молей в результате реакции $\Delta \nu = \nu_{\text{прод}} - \nu_{\text{исх}}$. Из уравнения Клапейрона (1.23), которое для ν молей идеального газа имеет вид:

$$pV = \nu \mu RT, \quad (15.5)$$

где V — объем, занимаемый ν молями, следует, что в случае реакции, протекающей при $dT = 0$ и $dp = 0$,

$$L = p(V_2 - V_1) = \Delta \nu \mu RT, \quad (15.6)$$

где индексы 1 и 2 относятся к состояниям соответственно до реакции и после нее. Принимая $\mu R \approx 8,3$ кДж/(кмоль · К), получаем отсюда (в кДж):

$$L = 8,3 \Delta \nu T. \quad (15.7)$$

Так как в соответствии с (2.52), (15.1) и (15.2)

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) = Q_v + L, \quad (15.8)$$

то, кДж,

$$Q_p - Q_v = 8,3 \Delta \nu T. \quad (15.9)$$

Уравнение (15.9) справедливо для газообразных участников реакции, обладающих свойствами идеального газа. Величина $8,3 \Delta \nu T$ может быть положительной, отрицательной и равной нулю. Все зависит от того, изменяется ли, и если изменяется, то как именно, число молей участников реакции. Очевидно, что при $\Delta \nu > 0$ $Q_p > Q_v$, при $\Delta \nu < 0$ $Q_p < Q_v$ и при $\Delta \nu = 0$ $Q_p = Q_v$.

Рассмотрим теперь вопрос о зависимости тепловых эффектов реакции от параметров, характеризующих состояние системы. Опыт показывает, что тепловые эффекты изменяются с изменением параметров системы и прежде всего температуры. К такому же выводу мы должны были бы прийти с помощью анализа, сделанного на основании определения понятия тепловых эффектов и знакомства с характером изменения калорических величин от температуры.

Действительно, тепловые эффекты реакции Q_v и Q_p представляют собой по определению разности соответствующих внутренних энергий и энтальпий продуктов реакции и исходных веществ. Известно, что внутренняя энергия и энтальпия, например, идеальных газов изменяются с температурой. Эта зависимость в большой мере определяется атомностью молекул газа, и нет оснований полагать, что в общем случае зависимость U и H от температуры будет одинаковой как для исходных веществ, так и для продуктов реакции.

Остановимся на этом вопросе более подробно. Рассмотрим, как будет изменяться величина Q_p для идеально-газовой реакции в зависимости от температуры. Очевидно, что

$$Q_p = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \int_0^T c_{p \text{ прод}} dT + H_{0 \text{ прод}} - \int_0^T c_{p \text{ исх}} dT - H_{0 \text{ исх}} ; \quad (15.10)$$

здесь индексы T и 0 относятся соответственно к температурам T и 0 К.

Поскольку по определению

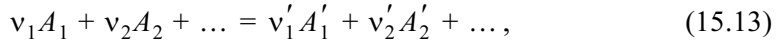
$$H_{0 \text{ прод}} - H_{0 \text{ исх}} = Q_{p0}, \quad (15.11)$$

где Q_{p0} — тепловой эффект реакции при $T = 0$ К, уравнение (15.10) можно представить в следующем виде:

$$Q_p = Q_{p0} + \left[\int_0^T c_{p \text{ прод}} dT - \int_0^T c_{p \text{ исх}} dT \right]. \quad (15.12)$$

Второе слагаемое правой части последнего уравнения и будет определять зависимость Q_p от температуры.

Написав уравнение химической реакции в наиболее общем виде



где $\nu_1, \nu_2 \dots$ — стехиометрические числа исходных веществ; $A_1, A_2 \dots$ — химические символы исходных веществ; $\nu'_1, \nu'_2 \dots$ — стехиометрические числа продуктов реакции и $A'_1, A'_2 \dots$ — химические символы продуктов реакции, уравнение (15.12) для теплового эффекта изобарно-изотермической реакции можно представить в виде

$$Q_p = Q_{p0} + \left[\sum_{i=1}^n \int_{T_1}^{T_2} \nu'_i c'_{pi} dT - \sum_{i=1}^m \int_0^T \nu_i c_{pi} dT \right], \quad (15.14)$$

откуда следует, что¹⁾

$$\frac{dQ_p}{dT} = \sum_{i=1}^n \nu'_i c'_{pi} - \sum_{i=1}^m \nu_i c_{pi}. \quad (15.15)$$

Последнее уравнение, выражающее зависимость Q_p от температуры, именуется уравнением Кирхгофа.

Повторив аналогичные рассуждения для $Q_v = U_{\text{прод}} - U_{\text{исх}}$, можно получить:

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum_{i=1}^n \nu'_i c_{vi} - \sum_{i=1}^m \nu_i c_{vi}. \quad (15.16)$$

Так как в таблицах обычно приводятся значения стандартных тепловых эффектов для $t = 25^\circ\text{C}$ ($T = 298,15$ К), то уравнение (15.14) удобнее представить в виде

$$Q_p = Q_{p(T=298,15)} + \left[\sum_{i=1}^n \int_{T=298,15}^T \nu'_i c'_{pi} dT - \sum_{i=1}^m \int_{T=298,15}^T \nu_i c_{pi} dT \right]. \quad (15.17)$$

¹⁾ Поскольку для идеального газа калорические величины зависят только от температуры, мы берем здесь не частную, а полную производную — в данном случае между ними нет разницы.

Таблица 15.1. Стандартные тепловые эффекты Q_p некоторых химических реакций

Реакция	Q_p , кДж/кмоль
$H_2 (г) = 2H (г)$	432 295
$H_2 (г) + \frac{1}{2} O_2 (г) = H_2O (ж)$	-286 021
$\frac{1}{2} Cl_2 (г) + \frac{1}{2} H_2 (г) + 2O_2 (г) = HClO_4 (ж)$	-34 750
$\frac{1}{2} H_2 (г) + \frac{1}{2} Br_2 (ж) = HBr (г)$	-36 300
$S (тв. ромбическая) + O_2 (г) = SO_2 (г)$	-297 095
$Si (тв) + O_2 (г) = SiO_2 (тв, \alpha\text{-кварц})$	-911 550
$Li (тв) + H_2O (ж) = Li OH (тв) + \frac{1}{2} H_2 (г)$	-199 375
$NH_3 (г) = N (г) + 3H (г)$	1 158 864
$N_2H_4 (г) = 2NH_2 (г)$	252 883
$2Al (тв) + \frac{3}{2} O_2 (г) = Al_2O_3 (тв, корунд)$	-1 676 395

Примечание. Буквы «г», «ж», «тв» указывают агрегатное состояние реагента.

Аналогичное уравнение может быть написано для теплового эффекта изо-хорно-изотермической реакции:

$$Q_v = Q_{v(T=298,15)} + \left[\sum_{i=1}^n \int_{T=298,15}^T v'_i c'_{vi} dT - \sum_{i=1}^m \int_{T=298,15}^T v_i c_{vi} dT \right]. \quad (15.18)$$

В табл. 15.1 приведены значения стандартных тепловых эффектов Q_p ряда реакций для $p = 760$ мм рт. ст. = 101,325 кПа и $t = 25$ °С.

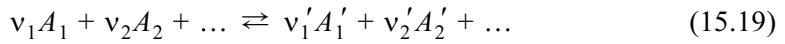
к оглавлению главы 15

15.2. Химическое равновесие и второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики явился основой для составления балансовых уравнений; применение его сделало возможным определение важных зависимостей для тепловых эффектов реакций. Теперь мы должны, воспользовавшись вторым началом термодинамики, получить критерии, позволяющие определять возможность протекания интересующих нас химических процессов. Как уже отмечалось в гл. 3, наблюдаемые в природе процессы самопроизвольно протекают в одном направлении, например, теплота переходит от более нагретого тела к менее нагретому, газы имеют тенденцию к увеличению объема и к диффузии и т.д. Общим критерием протекания самопроизвольных, необратимых процессов в изолированных системах является увеличение энтропии. Мы должны теперь выяснить критерии самопроизвольного протекания химических процессов для некоторых частных условий.

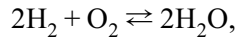
На основании опыта было установлено, что возможность и интенсивность протекания химических реакций зависят от химической природы реагентов, их параметров (прежде всего температуры) и количества. Зависимость интенсивности протекания реакции от количества реагентов привела к заключению, в дальнейшем полностью подтвержденному опытом, что любая реакция может

протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Другими словами, все химические реакции химически обратимы¹⁾. Более того, химические превращения всегда происходят в обоих направлениях, но далеко не всегда с равными скоростями. Если реакция



в данный момент времени протекает слева направо, то это лишь означает, что в единицу времени образуется больше продуктов реакции A'_1, A'_2, \dots , чем исходных веществ A_1, A_2, \dots . Именно поэтому в уравнении реакции вместо знака равенства часто пишут знак \rightleftharpoons . С течением времени по мере увеличения количества веществ A'_1, A'_2, \dots и уменьшения количества веществ A_1, A_2, \dots суммарная скорость реакции снижается, и в конце концов будет достигнуто состояние динамического равновесия; внешне будет казаться, что никакой реакции вообще не происходит.

Такое состояние называют химическим равновесием. Важно отметить, что реакции никогда не доходят до конца, т.е. до полного исчезновения хотя бы одного реагента. Следовательно, при химическом равновесии в смеси реагентов всегда имеются как продукты реакции, так и исходные вещества. Правда, во многих случаях (хотя далеко не всегда), например для реакции взрыва гремучего газа



химическое равновесие сильно смещено в одну сторону: количество продуктов реакции очень велико по отношению к количеству исходных веществ, но это в принципе не меняет существа дела.

Количественный состав реагентов при химическом равновесии, или равновесный состав, для данной реакции в очень большой мере зависит от температуры, а также от других параметров. Следовательно, общее направление течения реакции может изменяться с изменением температуры.

Как уже указывалось выше, наиболее общим условием равновесия изолированной системы является

$$dS = 0, \quad S = S_{\text{макс}}.$$

Однако это условие равновесия, справедливое для изолированной системы, неприменимо в качестве критерия равновесия для других систем, имеющих иные условия взаимодействия с окружающей средой. Поэтому ранее уже было введено понятие характеристических функций, изменение которых дает возможность судить о направлении процессов, происходящих в различных системах. Для того чтобы предугадать, в каком направлении будет протекать процесс в данных условиях, необходимо и достаточно определить значение соответствующей характеристической функции.

Ранее были введены следующие характеристические функции: внутренняя энергия U , являющаяся критерием равновесия в процессах при $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$; энтальпия H , являющаяся критерием равновесия при $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$; свободная энергия $F = U - TS$, являющаяся критерием равновесия при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$; изобарно-изотермический потенциал (свободная энтальпия) $\Phi = H - TS$, являющийся критерием равновесия при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Все названные характеристические функции при соответствующих условиях, наложенных на систему, достигают минимального значения в равновесном

¹⁾ Химическую обратимость реакций нельзя смешивать с их термодинамической обратимостью. Последняя присуща лишь идеальному процессу, протекающему при условии механического, теплового и химического равновесия.

состоянии системы, а при самопроизвольных, неравновесных процессах уменьшаются, стремясь к предельному значению.

Таким образом, если для системы, в которой может совершаться изобарно-изотермический процесс, обусловленный химическими превращениями, известны значения Φ в зависимости от состава (например, в функции концентрации вещества $A_1 - n_{A_1}$ (рис. 15.3), то все возможные

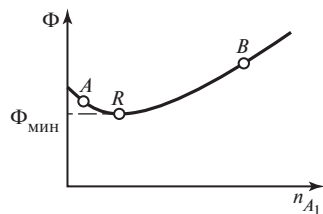
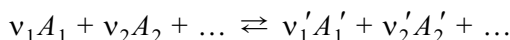


Рис. 15.3

состояния смеси реагентов на кривой $\Phi = f(n_{A_1})$ для заданной температуры будут неравновесными, исключая точку R , соответствующую $\Phi_{\text{мин}}$, и химическая реакция будет протекать с той или иной скоростью до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное состояние R с минимальным значением изобарно-изотермического потенциала. Из рис. 15.3 видно, что если смесь реагентов характеризуется точкой A , то реакция



будет протекать в направлении нижней стрелки, справа налево (количество вещества A_1 в смеси растет). Если начальное состояние соответствует точке B , то реакция будет протекать в направлении верхней стрелки, слева направо (количество вещества A_1 уменьшается).

Следует отметить, что из четырех названных выше характеристических функций наибольший практический интерес представляют свободная энергия F и свободная энтальпия Φ , так как они являются критериями равновесия для наиболее важных химических процессов, протекающих при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ или при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Уместно вспомнить, что именно для такого рода процессов в предыдущем параграфе были рассмотрены тепловые эффекты реакции Q_v и Q_p .

Иногда вместо свободной энтальпии $\Phi = H - TS$ используется производная величина, именуемая термодинамическим потенциалом Планка, или термалом:

$$\mathcal{P} = -\frac{\Phi}{T} = S - \frac{H}{T}. \quad (15.20)$$

Определение численных значений F , Φ и \mathcal{P} обсуждается ниже (§ 15.4).

В § 5.2 было показано, что уменьшение характеристической функции в термодинамически обратимом процессе, для которого данная функция является критерием равновесия, равно полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления. Как известно, в механике работа постоянно действующих сил может быть представлена разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, причем разность потенциалов не зависит от пути протекания процесса. По аналогии с механикой характеристические функции U , H , F , Φ называют также термодинамическими потенциалами или просто потенциалами.

Термодинамические потенциалы имеют большое значение при определении так называемого *химического сродства*. Опытным путем было установлено, что одни химические вещества реагируют друг с другом легко и быстро, другие — с трудом, третьи вообще не реагируют. Это дало повод к тому, чтобы ввести представление о химическом сродстве, которое можно определить как способность различных веществ реагировать друг с другом.

Что же является мерой химического сродства? Ответ на этот вопрос оказался непростым. Первоначально предполагали, что за меру химического сродства может

быть принята скорость протекания реакции между данными веществами. Но от этого предположения пришлось отказаться хотя бы уже потому, что скорость реакции зависит не только от химических свойств реагентов и параметров, при которых протекает реакция, но и от присутствия катализаторов — веществ, сколько-нибудь заметно в реакции не участвующих, но могущих весьма существенно влиять на ее скорость. Второе предположение заключалось в том, что химическое сродство зависит от теплового эффекта реакции. Но и это предположение не выдержало проверки, так как в разных реакциях тепловые эффекты имеют различные знаки.

Наконец, было установлено, что мера химического сродства лучше всего определяется изменением (уменьшением) термодинамического потенциала в результате реакции. Таким образом, характеристические функции (термодинамические потенциалы) имеют очень большое практическое значение в химии. Вычисляя термодинамические потенциалы, можно определить меры химического сродства различных веществ, возможность проведения химической реакции и ее пределы (равновесный состав) в зависимости от внешних условий и прежде всего от температуры.

Разность значений термодинамического потенциала системы в начале процесса и в конце его дает, как сказано выше, максимальную полезную работу, т.е. работу, получаемую в термодинамически обратимом процессе за вычетом работы против внешнего давления. Максимальная полезная работа может быть определена следующим образом.

Рассмотрим изобарно-изотермическую систему, характеристическая функция которой

$$\Phi = H - TS;$$

согласно (5.35)

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p,$$

и, следовательно, изобарно-изотермический потенциал может быть представлен в виде

$$\Phi = H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (15.21)$$

Для начального и конечного состояний изобарно-изотермического процесса ($dp = 0$, $dT = 0$) можно написать:

$$\Phi_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \right)_p; \quad (15.21a)$$

$$\Phi_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right)_p, \quad (15.21б)$$

откуда с учетом уравнения (5.27) следует:

$$L_{p,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = H_1 - H_2 + T \left[\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T} \right]_p. \quad (15.22)$$

Так как

$$H_1 - H_2 = Q_p,$$

то уравнение (15.22) может быть представлено в следующем виде:

$$L_{p,T} = -Q_p + T \left(\frac{\partial L_{p,T}}{\partial T} \right)_p. \quad (15.23)$$

Последнее уравнение, которое в общем виде может быть записано как

$$L_x = -Q_x + T \left(\frac{\partial L_x}{\partial T} \right)_p, \quad (15.24)$$

представляет собой математическое выражение двух основных законов термодинамики и является весьма важным для расчетов, связанных с химическим равновесием. Оно носит название уравнения Гиббса—Гельмгольца.

В главе, посвященной фазовым переходам (§ 5.2), было введено понятие о химическом потенциале. Для процессов, сопровождающихся химическими превращениями, химический потенциал имеет особо важное значение.

Например, для изобарно-изотермической системы, состав которой является переменным, можно написать:

$$\Phi = f(p, T, M_1, M_2 \dots), \quad (15.25)$$

где $M_1, M_2 \dots$ — числа молей отдельных веществ, входящих в систему; важно отметить, что отдельные вещества могут добавляться в систему и выводиться из нее без обязательного соблюдения условия

$$\sum_{i=1}^n M_i = \text{const}. \quad (15.26)$$

Очевидно, что в общем случае

$$\partial \Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, M_1, M_2 \dots} dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, M_1, M_2 \dots} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_j} dM_i, \quad (15.27)$$

где индекс j означает неизменность числа молей всех веществ, кроме M_i . Величина

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_j} = \varphi_i \quad (15.28)$$

именуется, как сказано в § 5.2, химическим потенциалом¹⁾.

Для выяснения физического смысла химического потенциала вспомним, что работа любого рода (механическая работа, работа расширения, работа объемная, химическая и т.д.) всегда выражается произведением обобщенной силы на изменение обобщенной координаты, например механическая работа $dL_{\text{мех}} = f dl$, где f — сила (обобщенная сила), dl — элементарный путь (обобщенная координата); работа расширения $dL_{\text{расш}} = p dV$, где p — давление (обобщенная сила), dV — приращение объема (обобщенная координата). Химическая работа должна быть по смыслу также произведением такого рода величин.

Нам известно, что изменение характеристической функции в соответствующем обратимом процессе имеет смысл изменения потенциала и равно максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления. Для изобарно-изотермического процесса ($dp = 0, dT = 0$) уравнение (15.27) приобретает следующий вид:

$$d\Phi_{p, T} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_j} dM_i = \sum_{i=1}^n \varphi_i dM_i. \quad (15.29)$$

¹⁾ В § 5.2 химический потенциал φ определен как $\varphi = (\partial \Phi / \partial G)_{p, T}$, где G — масса вещества в системе. Очевидно, что определение (15.28) идентично этому определению, ибо количество вещества в системе может быть выражено как через массу этого вещества, так и через количество молей этого вещества.

В соответствии со сказанным химический потенциал ϕ является обобщенной силой, а изменение числа молей данного вещества — обобщенной координатой.

На основании рассуждений, аналогичных изложенным выше, и с учетом уравнения (5.61), которое применительно к принятому в этом параграфе способу выражения количества вещества через число молей имеет вид:

$$\phi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i} \right)_{p,T,M_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial M_i} \right)_{V,T,M_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial M_i} \right)_{p,S,M_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial M_i} \right)_{V,S,M_j},$$

можно записать:

$$dU_{V,S} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial M_i} \right)_{V,S,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^n \phi_i dM_i; \quad (15.30)$$

$$dH_{p,S} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial M_i} \right)_{p,S,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^n \phi_i dM_i; \quad (15.31)$$

$$dF_{T,V} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial M_i} \right)_{T,V,M_j} dM_i = \sum_{i=1}^n \phi_i dM_i. \quad (15.32)$$

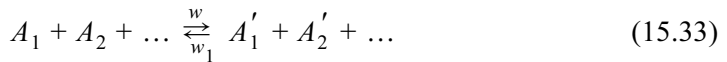
Напомним, что в соответствии с уравнением (5.43)

$$\phi = h - Ts.$$

к оглавлению главы 15

15.3. Константа равновесия и степень диссоциации

Закон действующих масс. Константа равновесия. Рассмотрим случай гомогенной реакции, участниками которой являются газообразные вещества, обладающие свойствами идеальных газов. Если стехиометрические числа реагентов равны единице, то уравнение реакции имеет вид:



С молекулярно-кинетической точки зрения скорость реакции пропорциональна числу столкновений молекул, а это последнее тем больше, чем выше концентрация веществ. Поэтому скорость протекания реакции слева направо

$$w = K[A_1][A_2] \dots, \quad (15.34)$$

а скорость протекания реакции справа налево

$$w_1 = K_1[A'_1][A'_2] \dots, \quad (15.35)$$

где $[A_1]$, $[A_2]$, ..., $[A'_1]$, $[A'_2]$... — концентрации реагентов, а K и K_1 — константы скоростей реакций, зависящие от химической природы веществ, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Уравнения (15.34) и (15.35) дают математическую форму закона действующих масс, который может быть сформулирован следующим образом: *химическое действие вещества пропорционально его активной массе (в случае гомогенной газовой реакции — концентрации).*

Очевидно, что при химическом равновесии $w = w_1$ и, следовательно,

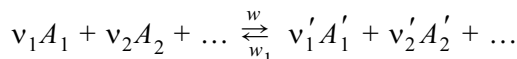
$$K[A_1][A_2] \dots = K_1[A'_1][A'_2] \dots, \quad (15.36)$$

откуда

$$\frac{K_1}{K} = \frac{[A_1][A_2] \dots}{[A'_1][A'_2] \dots} = K_c; \quad (15.37)$$

величина K_c называется константой равновесия и для данной идеально-газовой реакции зависит от температуры. Константа равновесия, определяемая либо экспериментально, либо расчетным путем, имеет огромное значение в химии.

Для более общего случая реакции (15.13)



значения скоростей реакций могут быть определены уравнениями

$$w = K [A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots \quad (15.38)$$

и

$$w_1 = K_1 [A'_1]^{v'_1} [A'_2]^{v'_2} \dots, \quad (15.39)$$

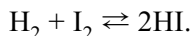
так как с молекулярно-кинетической точки зрения теперь уже существенны не только столкновения молекул различных веществ, но и столкновения молекул одного и того же вещества. Тогда для константы равновесия получаем:

$$K_c = \frac{[A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} \dots}{[A'_1]^{v'_1} [A'_2]^{v'_2} \dots}. \quad (15.40)$$

Последнее уравнение является универсальным. Для одних и тех же внешних условий величина K_c для данной реакции неизменна.

Если в объем, в котором происходит химическая реакция, добавить некоторое количество одного или нескольких реагентов или изменить температуру, то равновесие может быть нарушено. В этом случае возникший вновь химический процесс, направленный на восстановление нарушенного химического равновесия, следует правилу Ле-Шателье—Брауна: *каждое изменение одного из факторов равновесия вызывает превращение системы в таком направлении, что фактор, нарушивший равновесие, стремится к своему первоначальному значению*. Если, например, увеличить температуру реагентов, то в соответствии с правилом Ле-Шателье—Брауна возникший химический процесс будет идти с поглощением теплоты. Если добавить в смесь некоторое количество одного из реагентов, то возможная реакция будет направлена в сторону уменьшения количества этого реагента.

Рассмотрим идеально-газовую реакцию, протекающую без изменения числа молей, например реакцию образования йодоводорода



Обозначив число молей каждого реагента через M_i , мы можем для каждого из реагентов написать уравнение Клапейрона

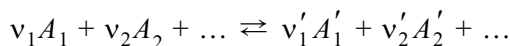
$$p_i = \frac{M_i}{V} \mu RT = [A_i] \mu RT, \quad (15.41)$$

где $[A_i]$ — число молей данного вещества в единице объема, т.е. мольная концентрация данного вещества. В этом случае

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} \frac{(\mu RT)^2}{(\mu RT)^2} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} = K_p, \quad (15.42)$$

где p_{H_2} , p_{I_2} , p_{HI} — парциальные давления, а K_p — константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления реагентов. Как видно из сказанного, в случае идеально-газовой реакции, протекающей без изменения числа молей, $K_p = K_c$.

Рассмотрим теперь наиболее общий случай — реакцию вида



при $\nu'_1 + \nu'_2 + \dots - \nu_1 - \nu_2 - \dots = \Delta \nu$, где $\Delta \nu$ — изменение числа молей реагентов при протекании реакции слева направо. Так как мольная концентрация реагента может быть по-прежнему представлена в виде

$$[A_i] = \frac{p_i}{\mu RT}, \quad (15.41a)$$

то

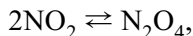
$$K_c = \frac{[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots}{[A'_1]^{\nu'_1} [A'_2]^{\nu'_2} \dots} = \frac{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots}{p_{A'_1}^{\nu'_1} p_{A'_2}^{\nu'_2} \dots} (\mu RT)^{\Delta \nu}, \quad (15.42a)$$

или

$$K_c = K_p (\mu RT)^{\Delta \nu}. \quad (15.43)$$

В практических расчетах газовых реакций часто используется константа равновесия K_p , так как состав смеси во многих случаях задается мольными долями реагентов, которые пропорциональны парциальным давлениям. Следует иметь в виду, что в литературе можно встретить различные значения констант равновесия для одних и тех же реакций и для одних и тех же внешних условий. Дело в том, что иногда в выражениях для констант равновесия в числителе фигурируют произведения концентраций (или парциальных давлений) исходных продуктов в соответствующих степенях, а в знаменателе — те же произведения для продуктов реакций; так, в частности, поступили и мы. В некоторых же случаях берется обратное соотношение.

Диссоциация. В химии часто используется понятие *диссоциации* — частичного или полного распада вещества на его составные части. Например, реакция



протекающая справа налево, представляет собой диссоциацию N_2O_4 .

Под степенью диссоциации α понимается отношение числа молей первоначально взятого вещества, распавшегося на продукты диссоциации, ко всему первоначальному количеству вещества в молях M_0 .

Следовательно, в состоянии равновесия общее число молей смеси M для приведенной выше реакции разложения N_2O_4 будет равно:

$$M = (1 - \alpha)M_0 + 2\alpha M_0 = (1 + \alpha)M_0, \quad (15.44)$$

где $(1 - \alpha)M_0$ — число молей N_2O_4 ; $2\alpha M_0$ — число молей NO_2 .

Уравнение (15.44) справедливо для всех реакций, в результате которых 1 моль первоначально взятого вещества диссоциирует на 2 моля продуктов диссоциации.

Для того чтобы установить связь между константами равновесия и степенью диссоциации, выразим концентрации реагентов через степень диссоциации,

воспользовавшись снова примером разложения тетраоксида азота. Из сказанного выше очевидно, что

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{(1 - \alpha)M_0}{V}$$

и

$$[\text{NO}_2] = \frac{2\alpha M_0}{V},$$

где V — общий объем смеси. Следовательно,

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{4\alpha^2 M_0^2}{V^2} \frac{V}{(1 - \alpha)M_0} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{M_0}{V}. \quad (15.45)$$

Из уравнения Клапейрона

$$pV = M_0(1 + \alpha)\mu RT \quad (15.46)$$

получаем:

$$\frac{M_0}{V} = \frac{p}{(1 + \alpha)\mu RT}. \quad (15.47)$$

Подставляя выражение для $\frac{M_0}{V}$ в уравнение (15.45), имеем:

$$K_c = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{M_0}{V} = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \frac{1}{\mu RT}. \quad (15.48)$$

Так как в соответствии с уравнением (15.43)

$$K_c = K_p(\mu RT)^{\Delta v}$$

и в данном случае $\Delta v = -1$, то

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}. \quad (15.49)$$

Важно отметить, что в идеально-газовых реакциях рассмотренного типа (т.е. когда на 1 моль исходного продукта может быть получено 2 моля продуктов диссоциации) увеличение давления при постоянной температуре и, следовательно, при неизменных значениях K_c и K_p приводит, как видно из уравнения (15.49), к уменьшению степени диссоциации α . Тот же результат можно получить и на основе правила Ле-Шателье—Брауна. Действительно, увеличение давления в системе должно, согласно этому правилу, вызвать процесс, в результате которого давление смеси вновь снизится. Но это может произойти только при уменьшении степени диссоциации, так как в этом случае уменьшается число молей смеси, что при постоянной температуре должно повлечь за собой уменьшение давления в системе.

Вид зависимости между K_p и α определяется характером реакции. Используя приведенный выше метод, легко получить уравнения, дающие взаимосвязь между K_p и α для разных типов реакций. Ниже приведены соответствующие уравнения для некоторых, имеющих важное значение реакций.

1. Реакция типа



уже рассмотренная нами выше, например $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, $2\text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2$:

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

2. Реакция типа



например $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}$:

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}. \quad (15.52)$$

3. Реакция типа



например $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$, $2\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$:

$$K_p = \frac{\alpha^3 p}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}. \quad (15.54)$$

4. Реакция типа



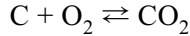
например $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$:

$$K_p = K_c = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha^2)}. \quad (15.56)$$

5. Реакция типа



где A — символ химического вещества в твердом состоянии; в данном случае реакция является гетерогенной, концентрация твердого реагента рассматривается как величина постоянная и поэтому в уравнение константа равновесия не вводится. Примером подобной реакции является



$$K_p = K_c = \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (15.58)$$

6. Реакция типа



например $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$:

$$K_p = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{4p(1 - \alpha^2)}. \quad (15.60)$$

Диссоциация двухатомных газов. Для решения некоторых важных технических задач представляет особый интерес изучение термодинамических свойств диссоциирующих двухатомных газов (таких, в частности, как водород, кислород, азот и др.). При невысоких давлениях компоненты смеси (одноатомный и двухатомный газы) могут рассматриваться как идеальные газы. Константа равновесия K_p реакции диссоциации, уже рассмотренной нами выше, определяется уравнением (15.49). Это уравнение может быть переписано в виде

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}. \quad (15.61)$$

Соотношения, с помощью которых вычисляется величина K_p , будут получены несколько ниже [см. уравнение (15.107)]. Вычислив значение K_p для различных p и T , с помощью уравнения (15.61) можно определить зависимость α непосредственно от давления и температуры и тем самым определить состав смеси.

Зная состав смеси, можно определить ее основные термодинамические свойства. Мольная энтальпия рассматриваемого диссоциирующего идеального газа определяется соотношением

$$H_{\text{см}} = N_1 H_1 + N_2 H_2, \quad (15.62)$$

где H_1 и H_2 — мольные энтальпии компонентов смеси (соответственно одноатомного и двухатомного газа) в идеально-газовом состоянии, а N_1 и N_2 — мольные доли компонентов смеси. Напомним, что мольная доля N_i компонента смеси определяется уравнением (1.39)

$$N_i = \frac{M_i}{M},$$

где M_i и M — числа молей соответственно i -го компонента смеси и всей смеси. Поскольку, как показано выше для аналогичной реакции [уравнение (15.44)], $M_1 = (1 - \alpha)M_0$, $M_2 = 2\alpha M_0$ и $M = (1 + \alpha)M_0$, где M_0 — первоначальное (до начала диссоциации) количество вещества в молях, то очевидно, что

$$N_1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}. \quad (15.63)$$

В соответствии с уравнениями (1.50) и (1.55) кажущаяся молекулярная масса рассматриваемой смеси одноатомного и двухатомного газов равна:

$$\mu_{\text{см}} = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2. \quad (15.64)$$

Учитывая (15.63) и имея в виду, что

$$\mu_2 = 2\mu_1 \quad (15.65)$$

(молекула диссоциирует на два атома), получаем из (15.64) для рассматриваемой смеси:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{2\mu_1}{1 + \alpha}. \quad (15.66)$$

Тепловой эффект изобарно-изотермической реакции диссоциации (так называемая теплота диссоциации $Q_p^{\text{дисс}}$) определяется очевидным соотношением

$$Q_p^{\text{дисс}} = 2H_1 - H_2. \quad (15.67)$$

С учетом (15.63), (15.66) и (15.67) получаем из (15.62) следующее соотношение для удельной энтальпии $\left(h_{\text{см}} = \frac{H_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}}}\right)$ рассматриваемого диссоциирующего газа:

$$h_{\text{см}} = \frac{H_1 - \frac{1 - \alpha}{2} Q_p^{\text{дисс}}}{\mu_1} = h_1 - \frac{1 - \alpha}{2\mu_1} Q_p^{\text{дисс}}. \quad (15.68)$$

Дифференцируя величину $h_{\text{см}}$ по температуре при $T = \text{const}$ и учитывая, что в соответствии с законом Кирхгофа

$$\frac{dQ_p^{\text{дисс}}}{dT} = 2\mu c_{p_1} - \mu c_{p_2}, \quad (15.69)$$

получаем из (15.68) для теплоемкости c_p диссоциирующего газа:

$$c_p^{\text{см}} = \alpha c_{p_1} + (1 - \alpha) c_{p_2} + \frac{Q_p^{\text{дисс}}}{2\mu_1} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p. \quad (15.70)$$

В уравнении (15.69) в отличие от уравнения закона Кирхгофа (15.15) фигурируют мольные теплоемкости, потому что, как видно из (15.67), здесь $Q_p^{\text{дисс}}$ — мольная теплота диссоциации.

Как видно из соотношения (15.70), теплоемкость c_p рассматриваемой нами химически реагирующей смеси отличается от теплоемкости c_p смеси не реагирующих идеальных газов на величину последнего слагаемого правой части уравнения (15.70) — так называемого химического вклада в теплоемкость. Неучет химического вклада может привести к грубым ошибкам при расчете теплоемкости такой смеси.

Поскольку на графике $\alpha = f(p, T)$ изобары имеют перегиб (это видно, например, из рис. 15.4), очевидно, что в точке этого перегиба фигурирующая в уравнении (15.70) величина $(\partial\alpha/\partial T)_p$ проходит через максимум. Понятно, что в той области температур, где эта величина имеет максимум, процесс диссоциации проходит наиболее интенсивно. Соответственно в этой области температур имеют перегиб изобары в h, T -диаграмме диссоциирующего газа и согласно уравнению (15.70) имеют максимумы изобары теплоемкости c_p .

Как отмечалось выше, при невысоких давлениях диссоциирующий газ можно рассматривать как смесь химически реагирующих идеальных газов. Следует подчеркнуть, что хотя каждая из составляющих смеси представляет собой в этом случае *идеальный газ* (у которого, в частности, энтальпия и теплоемкость не зависят от давления), вся система в целом ведет себя подобно *реальному газу* (в частности, энтальпия и теплоемкость c_p смеси оказываются зависящими от давления). Очевидно, что «степень неидеальности» такой смеси тем больше, чем больше тепловой эффект реакции диссоциации. Наличие некоторых реальных свойств у смеси реагирующих идеальных газов не вызывает удивления, поскольку имеет место определенная аналогия между такой системой и реальным газом — существует известное сходство между диссоциацией молекул и распадом межмолекулярных комплексов (ассоциаций).

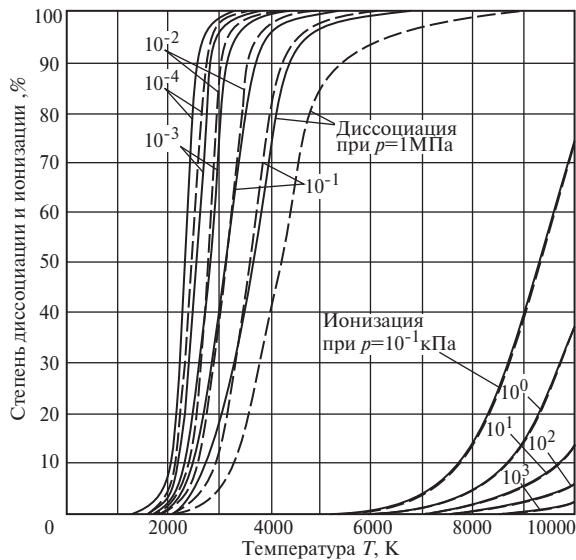


Рис. 15.4

Термическая ионизация. Уравнение Саха. В современных высокотемпературных установках и аппаратах все чаще приходится иметь дело с веществами в так называемом *плазменном состоянии*.

При высоких температурах в одноатомном газе происходит процесс термической ионизации — отрыва электронов с внешней электронной оболочки атома. В результате этого процесса образуется смесь отрицательно заряженных электронов, положительно заряженных ионов и электрически нейтральных атомов. Эта смесь электрически заряженных и нейтральных частиц, как уже отмечалось в гл. 12, является электропроводной. Состав этой смеси определяется давлением и температурой смеси.

Следует отметить, что термическую ионизацию можно рассматривать как химическую реакцию. Так, уравнение реакции однократной ионизации¹⁾ (отрыв от атома одного электрона) может быть записано в следующем виде:



где символом A обозначен нейтральный атом; e — свободный электрон и A^+ — положительно заряженный ион. Как и любая другая химическая реакция, эта реакция идет в обоих направлениях. Процесс, обратный ионизации, — образование электрически нейтрального атома при соединении иона и электрона — называют рекомбинацией.

Реакция ионизации характеризуется степенью ионизации, понятие о которой вводится аналогично понятию степени диссоциации для реакции диссоциации. Степенью однократной ионизации α называют отношение числа молей первоначально взятого нейтрального газа, распавшегося на продукты ионизации (ионы и электроны), ко всему первоначальному количеству молей нейтрального газа.

Уравнение для зависимости степени однократной ионизации одноатомного газа от константы равновесия K_p (при невысоких давлениях, когда плазма может рассматриваться как идеальный газ) может быть получено обычным путем с помощью закона действующих масс.

Понятно, что для рассматриваемой реакции однократной ионизации (15.71) в состоянии равновесия общее число молей смеси будет равно:

$$M = (1 - \alpha)M_0 + \alpha M_0 + \alpha M_0 = (1 + \alpha)M_0, \quad (15.72)$$

где $(1 - \alpha)M_0$ — число молей нейтрального газа; M_0 — число молей ионов, равное числу молей свободных электронов.

Молярные концентрации реагентов реакции однократной ионизации (15.71) определяются следующими очевидными соотношениями:

$$[A] = \frac{(1 - \alpha)M_0}{V} \quad \text{и} \quad [A^+] + [e] = \frac{\alpha M_0}{V}, \quad (15.73)$$

где V — общий объем плазмы.

Из уравнения Клапейрона для рассматриваемой смеси в состоянии равновесия

$$pV = (1 + \alpha)M_0\mu RT \quad (15.74)$$

получаем:

$$\frac{M_0}{V} = \frac{p}{1 + \alpha} \frac{1}{\mu RT}. \quad (15.75)$$

¹⁾ Процесс отрыва второго электрона (двукратная ионизация) начинается практически лишь при тех температурах, при которых уже закончилась однократная ионизация (т.е. все атомы ионизированы). Эта температура обычно весьма высока; например, у аргона однократная ионизация заканчивается при температурах порядка 20 000 К. Отрыв последующих электронов происходит при еще более высоких температурах.

В соответствии с уравнениями (15.40) и (15.73) выражение для константы равновесия K_c реакции ионизации запишется следующим образом:

$$K_c = \frac{[A]}{[A^+][e]} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \frac{V}{M_0}, \quad (15.76)$$

откуда с учетом (15.75)

$$K_c = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 p} \mu RT. \quad (15.77)$$

Величина изменения числа молей реагентов при протекании реакции (15.71) слева направо, $\Delta v = v_1' + v_2' + \dots - v_1 - v_2 - \dots$, в случае рассматриваемой реакции ($v_1 = 1$; $v_1' = 1$; $v_2' = 1$) будет равно $\Delta v = 1$. В этом случае из уравнения (15.43) следует:

$$K_p = \frac{K_c}{\mu RT}. \quad (15.78)$$

Из (15.77) и (15.78) очевидно, что для реакции ионизации

$$K_p = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 p} \quad (15.79)$$

и, следовательно,

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + pK_p}}; \quad (15.80)$$

такова зависимость степени ионизации от константы K_p этой реакции.

Вычислив значение K_p (как уже упоминалось, соотношения для расчета K_p будут приведены ниже), уравнение (15.80) можно преобразовать к виду $\alpha = f(p, T)$. Как показывает расчет, в этом случае уравнение (15.80) приобретает следующий вид:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = CT^{5/2} e^{-\frac{U_i}{kT}}; \quad (15.81)$$

здесь U_i — энергия ионизации данного газа (т.е., иными словами, тепловой эффект реакции ионизации); k — постоянная Больцмана; C — константа. Уравнение (15.81) для зависимости степени однократной ионизации α от температуры и давления носит название уравнения Саха (по имени индийского астрофизика М. Саха, получившего это уравнение в 1920 г.).

Значение константы C не может быть определено термодинамическим путем; эта величина, вычисляемая методами статистической физики, оказывается равной:

$$C = \frac{Z_i Z_e}{Z_a} \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} k^{5/2}, \quad (15.82)$$

где m_e — масса электрона; h — постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг · с = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж), Z_i , Z_e и Z_a — так называемые статистические суммы по состояниям соответственно для ионов, электронов и нейтральных атомов ($Z_e = 2$, а величины Z_i и Z_a подсчитываются более сложным путем). Следует подчеркнуть, что величина C является постоянной в том случае, если пренебречь зависимостью теплоемкости компонентов реагирующей смеси от температуры. При более точ-

ном расчете с учетом этой зависимости величина C оказывается зависящей от температуры [в уравнении (15.82) в этом случае зависят от температуры величины Z_i и Z_a].

Характер зависимости степени ионизации α от температуры и давления иллюстрируется графиком на рис. 15.4, где (в правой части графика) приведены значения α для водяного пара (сплошные линии) и водорода (пунктир) на разных изобарах. Как видно из этого графика, на котором нанесены также кривые зависимости степени диссоциации от p и T , ионизация на соответствующих изобарах начинается практически лишь при тех температурах, при которых уже заканчивается диссоциация газа (т.е. газ становится полностью диссоциированным).

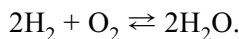
Аналогично тому, как это имеет место при диссоциации, в случае ионизации в той области температур, где диссоциация происходит наиболее интенсивно [т.е. в районе перегиба изобары $\alpha = f(pT)$, где, следовательно, величина $(\partial\alpha/\partial T)_p$ проходит через максимум], теплоемкость плазмы проходит через максимум.

Таким образом, при повышении температуры газа его теплоемкость вначале проходит через максимум, обусловленный диссоциацией, а затем через максимум, обусловленный однократной ионизацией¹⁾. На рис. 15.5 приведен график зависимости теплоемкостей c_p и c_v воздуха от температуры (при стандартной плотности), на котором видны диссоциационные и ионизационные максимумы теплоемкости.

Расчет термодинамических свойств плазмы (для однократной термической ионизации при невысоких давлениях) производится по уравнению состояния (15.74), в котором значение α определяется с помощью уравнения Саха. Определение свойств плазмы при высоких давлениях (так называемой плотной плазмы) является значительно более сложной задачей.

Выше было установлено, что химическое равновесие характеризуется двумя факторами: минимумом соответствующей характеристической функции и константой равновесия. Мы рассмотрели оба названных критерия равновесия независимо друг от друга, но можно предполагать, что между ними существует вполне определенная связь.

Метод Вант-Гоффа. Для выявления взаимосвязи между этими двумя важнейшими факторами равновесия воспользуемся методом, предложенным голландским химиком Я. Вант-Гоффом, на примере идеально-газовой, термодинамически обратимой реакции:



Представим себе следующую схему (рис. 15.6). В сосудах A , B и D находятся чистые вещества H_2 , O_2 и H_2O при давлениях соответственно P_{H_2} , P_{O_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ с концентрациями c_{H_2} , c_{O_2} и $c_{\text{H}_2\text{O}}$. Эти давления и концентрации в общем случае являются неравновесными в отношении рассматриваемой реакции.

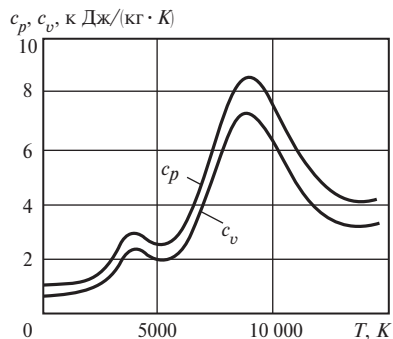


Рис. 15.5

¹⁾ Ионизация более высоких порядков также приводит к появлению максимумов теплоемкости.

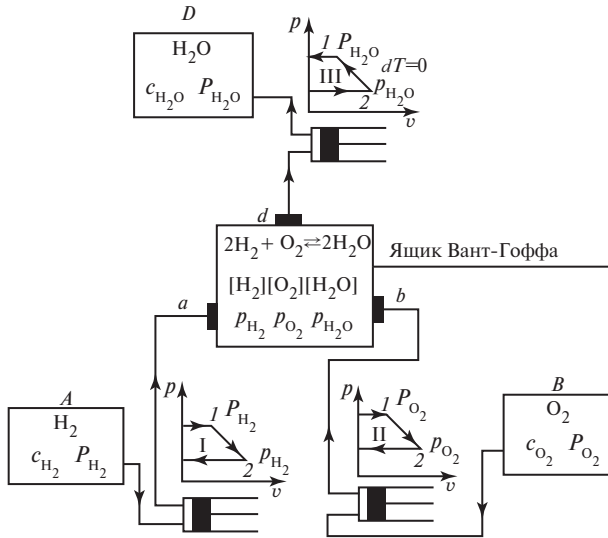


Рис. 15.6

Кроме того, имеется сосуд с полупроницаемыми перегородками, именуемый иногда ящиком (сосудом) Вант-Гоффа. Полупроницаемая перегородка a пропускает только водород, перегородка b — только кислород и перегородка d — только водяной пар. В сосуде Вант-Гоффа водород, кислород и водяной пар находятся в состоянии равновесия с соответствующими равновесными давлениями P_{H_2} , P_{O_2} и P_{H_2O} и концентрациями $[H_2]$, $[O_2]$ и $[H_2O]$.

Если, не нарушая равновесия в сосуде Вант-Гоффа, вводить в него весьма малыми порциями при параметрах, соответствующих параметрам компонентов смеси, H_2 и O_2 и выводить H_2O , то можно представить себе термодинамически обратимую реакцию. В схеме необходимо предусмотреть три цилиндра с поршнями, с помощью которых производится обратимое сжатие (или расширение) составляющих реакции.

Представим себе следующий термодинамически обратимый интегральный процесс, осуществляемый при постоянной температуре и неизменном объеме системы. В ящик Вант-Гоффа обратимо (мелкими порциями) вводятся 2 моля H_2 и 1 моль O_2 , и из него выводится 2 моля H_2O . Объемы сосудов A , B и D выбраны достаточно большими, чтобы неравновесные давления и концентрации газов в них рассматривать постоянными. Это условие, однако, не является обязательным и вводится лишь для упрощения последующих рассуждений.

Очевидно, что при этом необходимо провести обратимое изотермическое расширение двух молей H_2 и одного моля O_2 от начальных давлений P_{H_2} и P_{O_2} до конечных p_{H_2} и p_{O_2} и сжатие двух молей H_2O от P_{H_2O} до p_{H_2O} . В результате будет получена работа L , равная алгебраической сумме трех работ, соответствующих трем названным процессам, и представляющая собой максимальную работу (все процессы термодинамически обратимы!), в которую не входит работа против внешнего давления (суммарный объем системы остается неизменным, а поршни возвращаются в исходное положение!), обозначаемая нами $L_{V,T}$ и равная уменьшению свободной энергии системы.

Следовательно,

$$L_{V,T} = \Sigma L = L_I + L_{II} + L_{III}, \quad (15.83)$$

где (см. рис. 15.6)

$$L_I = - \int_1^2 V dp = \int_2^1 V dp = 2\mu RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}}. \quad (15.84)$$

Поскольку давления пропорциональны концентрациям, то

$$L_I = 2\mu RT \ln \frac{c_{H_2}}{[H_2]} = \mu RT \ln \frac{c_{H_2}^2}{[H_2]^2}. \quad (15.85)$$

Аналогичным путем нетрудно получить:

$$L_{II} = \mu RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}} = \mu RT \ln \frac{c_{O_2}}{[O_2]}; \quad (15.86)$$

$$L_{III} = -2\mu RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}} = -\mu RT \ln \frac{c_{H_2O}^2}{[H_2O]^2}. \quad (15.87)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} L_{V,T} &= L_I + L_{II} + L_{III} = \mu RT \left(\ln \frac{c_{H_2}^2}{[H_2]^2} + \ln \frac{c_{O_2}}{[O_2]} - \ln \frac{c_{H_2O}^2}{[H_2O]^2} \right) = \\ &= \mu RT \ln \frac{c_{H_2}^2 c_{O_2} [H_2O]^2}{c_{H_2O}^2 [H_2]^2 [O_2]} = \mu RT \left(\ln \frac{c_{H_2}^2 c_{O_2}}{c_{H_2O}^2} - \ln \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2} \right). \end{aligned} \quad (15.88)$$

Далее, поскольку в соответствии с уравнением (15.40)

$$K_c = \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2},$$

уравнение (15.88) может быть записано в следующем виде:

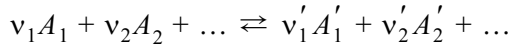
$$L_{V,T} = \mu RT \left(\ln \frac{c_{H_2}^2 c_{O_2}}{c_{H_2O}^2} - \ln K_c \right). \quad (15.89)$$

Важно отметить, что на основании сделанных рассуждений можно заключить независимо от молекулярно-кинетических представлений о скорости реакции, что значение

$$K_c = \frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2}$$

для данной реакции и заданных условий ее протекания постоянно, так как работа, полученная в обратимом процессе для заданных условий, всегда постоянна.

Для общего случая химической реакции



уравнение (15.89) можно написать в виде

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\ln \frac{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \dots}{c_{A'_1}^{\nu'_1} c_{A'_2}^{\nu'_2} \dots} - \ln K_c \right], \quad (15.90)$$

или, что то же самое,

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^m (\nu_i \ln c_i) - \ln K_c \right], \quad (15.91)$$

где

$$\sum_{i=1}^m \nu_i \ln c_i = \nu_1 \ln c_{A_1} + \nu_2 \ln c_{A_2} + \dots - \nu'_1 \ln c_{A'_1} - \nu'_2 \ln c_{A'_2} - \dots \quad (15.92)$$

Уравнение (15.91) может быть преобразовано и константа равновесия K_c заменена константой K_p . Из уравнения Клапейрона

$$p_i V = M_i \mu RT,$$

где M_i — число молей данного вещества, получаем:

$$c_i = \frac{M_i}{V} = \frac{p_i}{\mu RT}. \quad (15.93)$$

Следовательно, выражение (15.92) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \nu_i \ln c_i &= \ln \left[\frac{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \dots}{c_{A'_1}^{\nu'_1} c_{A'_2}^{\nu'_2} \dots} \right] = \\ &= \ln \left[\frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \dots}{P_{A'_1}^{\nu'_1} P_{A'_2}^{\nu'_2} \dots} (\mu RT)^{\nu'_1 + \nu'_2 + \dots - \nu_1 - \nu_2 - \dots} \right] = \\ &= \ln \frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \dots}{P_{A'_1}^{\nu'_1} P_{A'_2}^{\nu'_2} \dots} + \ln (\mu RT)^{\Delta \nu}, \end{aligned} \quad (15.94)$$

где

$$\Delta \nu = \nu'_1 + \nu'_2 + \dots - \nu_1 - \nu_2 - \dots$$

Но так как согласно (15.43)

$$K_c = K_p (\mu RT)^{\Delta \nu},$$

то

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^m \nu_i \ln c_i - \ln K_c \right] =$$

$$= \mu RT \left[\frac{\ln P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \dots}{\ln P_{A_1}'^{\nu_1'} P_{A_2}'^{\nu_2'} \dots} + \ln (\mu RT)^{\Delta \nu} - \ln K_c \right]. \quad (15.95)$$

Принимая во внимание, что, как это следует из (15.43),

$$\ln K_p = \ln K_c - \ln (\mu RT)^{\Delta \nu},$$

получаем из (15.95):

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^m \nu_i \ln P_i - \ln K_p \right]. \quad (15.96)$$

Уравнения (15.91) и (15.96), дающие зависимость между максимальной работой изохорно-изотермического процесса $L_{V,T}$ и константами равновесия K_c и K_p , имеют большое значение. Однако для практических расчетов наибольший интерес представляют соотношения для изобарно-изотермического процесса. Эти соотношения легко могут быть получены.

Для того чтобы представить себе обратимую изобарно-изотермическую реакцию, сосуды A , B и D (рис. 15.6) нужно было бы снабдить поршнями, превратив их в емкости не постоянного объема, а постоянного давления. В этом случае уравнения для L_I , L_{II} и L_{III} необходимо было бы дополнить слагаемыми, учитывающими работу, связанную с изменением объема сосудов A , B и D . Иными словами, для изобарно-изотермического процесса

$$L_I = \mu RT \ln \frac{c_{H_2}^2}{[H_2]^2} + P_{H_2} \Delta V_A; \quad (15.97)$$

$$L_{II} = \mu RT \ln \frac{c_{O_2}}{[O_2]} + P_{O_2} \Delta V_B; \quad (15.98)$$

$$L_{III} = - \mu RT \ln \frac{c_{H_2O}}{[H_2O]} + P_{H_2O} \Delta V_D, \quad (15.99)$$

где ΔV_A , ΔV_B и ΔV_D — изменения объемов сосудов A , B , и D .

Но величина $L_{p,T}$ равна, как известно, работе обратимого изобарно-изотермического процесса за вычетом работы против внешнего давления, т.е.

$$L_{p,T} = L_I + L_{II} + L_{III} - \sum p \Delta V. \quad (15.100)$$

Для данного примера

$$\sum p \Delta V = P_{H_2} \Delta V_A + P_{O_2} \Delta V_B + P_{H_2O} \Delta V_D, \quad (15.101)$$

и поэтому в общем случае

$$L_{p,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^m (\nu_i \ln c_i) - \ln K_c \right] \quad (15.102)$$

и

$$L_{p,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^m (v_i \ln P_i) - \ln K_p \right]. \quad (15.103)$$

Сравнивая уравнения (15.91) и (15.102), а также (15.96) и (15.103), видим, что они не отличаются друг от друга. Однако из этого вовсе не следует, что значения $L_{V,T}$ и $L_{p,T}$ для одной и той же системы являются одинаковыми. Нельзя забывать, что при выводе уравнения для $L_{V,T}$ мы рассматривали систему неизменного объема, а это значит, что давление в сосудах A , B и D может быть переменным. Следовательно, значения неравновесных концентраций и парциальных давлений в уравнениях (15.91) и (15.96), с одной стороны, и в уравнениях (15.102) и (15.103), с другой, также могут быть различны.

Часто максимальная работа реакции определяется для случая, когда

$$\sum_{i=1}^m (v_i \ln c_i) = 0 \quad (15.104)$$

или

$$\sum_{i=1}^m (v_i \ln P_i) = 0, \quad (15.105)$$

т.е. при $c_i = 1$ и $P_i = 1$. Тогда уравнения максимальной работы, являющейся мерой химического сродства, для общего случая приобретают вид:

$$L = -\mu RT \ln K_c \quad (15.106)$$

и

$$L = -\mu RT \ln K_p. \quad (15.107)$$

Следует иметь в виду, что значения максимальной работы, найденные по уравнениям (15.106) и (15.107), не совпадают, так как в общем случае $K_p \neq K_c$. Если значения L вычислить как разности соответствующих термодинамических потенциалов для случаев (15.106) и (15.107), то различие результатов будет очевидным с учетом того, что исходные состояния системы, определяемые в одном

случае условием $\sum_{i=1}^m (v_i \ln c_i) = 0$, а в другом — условием $\sum_{i=1}^m (v_i \ln P_i) = 0$, являются различными¹⁾.

к оглавлению главы 15

15.4. Тепловой закон Нернста

Поскольку, как мы установили, изменение термодинамического потенциала на пути к состоянию химического равновесия, равное максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления, однозначно связано с константами равновесия, для практических расчетов весьма важно располагать значениями либо термодинамического потенциала, либо констант равновесия.

Экспериментальное определение констант равновесия с достаточно высокой степенью точности является делом весьма непростым. Поскольку, с одной стороны, требуется определить значения констант равновесия в широком диапа-

¹⁾ Условие $p_i = 1$ отвечает случаю $\frac{M_i}{V} \mu RT = 1$.

зоне температур, в том числе при весьма высоких температурах, а, с другой стороны, измерения концентраций и парциальных давлений при высоких температурах весьма затруднительны, то чаще всего прибегают к так называемому замораживанию реакции. Из опыта известно, что при низких температурах химические реакции протекают очень медленно. Многие реакции практически останавливаются уже при умеренных, близких к комнатной температурах. Поэтому если химически реагирующую смесь газов, находящуюся в равновесном состоянии при высокой температуре, быстро охладить, то состав этой смеси в течение длительного времени будет оставаться практически неизменным. Этот прием и называется замораживанием реакции.

Однако, учитывая большие экспериментальные трудности непосредственного и точного определения констант равновесия, предпочтение оказывают находению значений термодинамического потенциала. Для практических расчетов требуется знать не абсолютное значение потенциала, а разности его значений; например, для изобарно-изотермической реакции

$$\Phi_1 - \Phi_2 = L_{p, T} = H_1 - H_2 - T(S_1 - S_2) \quad (15.108)$$

или с учетом (15.2)

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -Q_p - T(S_1 - S_2), \quad (15.109)$$

где S_1 и S_2 — суммарные значения энтропии при температуре T соответственно для исходных веществ и продуктов реакции.

При экспериментальном определении первого слагаемого правой части уравнения (15.109), теплового эффекта реакции Q_p , сколько-нибудь существенных трудностей не возникает. Значения тепловых эффектов реакции известны в широком диапазоне температур. На рассмотрении второго слагаемого правой части уравнения (15.109) следует остановиться более подробно.

Очевидно, что S_1 и S_2 могут быть представлены выражениями

$$S_1 = f_1(p, T) + S_{1,0} \quad (15.110)$$

и

$$S_2 = f_2(p, T) + S_{2,0}, \quad (15.111)$$

где $S_{1,0}$ и $S_{2,0}$ относятся к температуре 0 К.

С учетом уравнения (4.44) можно для произвольного процесса записать эти соотношения в следующем виде:

$$S_1 = \int_{T=0}^T \frac{c_1}{T} dT + S_{1,0}; \quad (15.112)$$

$$S_2 = \int_{T=0}^T \frac{c_2}{T} dT + S_{2,0}. \quad (15.113)$$

Для того чтобы вычислить значения энтропии по уравнениям (15.112) и (15.113), нужно знать характер зависимости теплоемкости от температуры при $T \rightarrow 0$. Если бы при $T = 0$ К теплоемкость все еще оставалась конечной величиной, то использование уравнений (15.112) и (15.113) оказалось бы невозможным: при $T = 0$ К интеграл имел бы бесконечно большое значение. Эксперимент не может дать прямого ответа на вопрос о значении теплоемкости при $T = 0$ К, так как теплоемкости хотя и измерялись при весьма низких температурах, очень

близких к абсолютному нулю, но никогда не определялись экспериментально при $T = 0$ К. Как будет видно из дальнейшего, этого нельзя сделать в принципе.

Кроме того, нужно знать константы интегрирования $S_{1,0}$ и $S_{2,0}$ уравнений (15.112) и (15.113). В тех случаях, когда речь идет о веществе неизменного химического состава, для определения разности энтропий, связанной с изменением параметров вещества, нет необходимости знать константу интегрирования, так как она при вычислении исключается. Но при химических процессах константы интегрирования $S_{1,0}$ и $S_{2,0}$ по своему значению различны, так как относятся к различным с точки зрения химического состава веществам.

Заслуга немецкого химика В. Нернста заключается в том, что он выдвинул предположение, в дальнейшем подтвержденное практикой и получившее наименование закона Нернста, позволяющее определять абсолютные (отсчитанные от 0 К) значения энтропии веществ. Нернст пришел к выводу о том, что *вблизи абсолютного нуля температуры энтропии всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой*¹⁾. Сказанное и является содержанием теплового закона Нернста.

Нетрудно убедиться в том, что закон Нернста снимает отмеченные выше трудности, связанные с использованием уравнений (15.112) и (15.113).

Действительно, из закона Нернста следует, что поскольку энтропия вблизи $T = 0$ К не изменяется, то производные $(\partial s / \partial T)_v$ и $(\partial s / \partial T)_p$ при $T \rightarrow 0$ К должны обращаться в нуль. А поскольку в соответствии с (4.44)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \frac{c_x}{T},$$

следовательно, и

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_x}{T} = 0;$$

из (4.44) очевидно также, что при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль и теплоемкости

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x.$$

Этот вывод согласуется с многочисленными экспериментальными данными по определению теплоемкостей при температуре, близкой к абсолютному нулю, и, в частности, с формулой Дебая (6.10), согласно которой при достаточно низких температурах (порядка 20 К и ниже) значения теплоемкостей пропорциональны абсолютной температуре в третьей степени (см. § 6.1).

Из закона Нернста непосредственно следует также, что константы уравнений (15.112) и (15.113) при $T = 0$ К равны между собой:

$$S_{1,0} = S_{2,0} = \dots = \text{const.} \quad (15.114)$$

В дальнейшем Планк показал, что значения $S_{1,0}$, $S_{2,0}$... не только равны между собой, но и равны нулю. Планк дал более общую формулировку закона Нернста: *энтропии всех тел конечного объема, имеющих однородный состав, безгранично уменьшаются при температуре, стремящейся к абсолютному нулю*.

В отношении определения абсолютных значений энтропии уместно сделать еще одно замечание.

¹⁾ Речь идет о конденсированных системах.

Интеграл

$$\int_{T=0}^T \frac{c_x}{T} dT$$

должен вычисляться применительно к конкретному процессу $x = \text{const}$, например изобарному, и при этом должна быть использована известная для данного процесса зависимость теплоемкости c_x от температуры, например $c_p = f(T)$. Но в общем случае в процессе, например, изобарного нагревания будут происходить фазовые переходы, поэтому уравнение для абсолютного значения энтропии приобретает следующий вид (рис. 15.7):

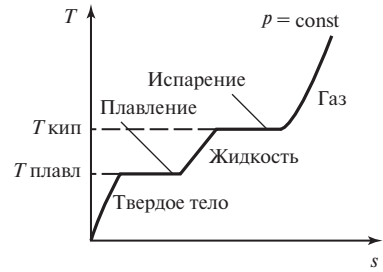


Рис. 15.7

$$S = \int_{T=0}^{T_{\text{плавл}}} \frac{c_{p_{\text{ТВ}}}}{T} dT + \frac{r_{\text{плавл}}}{T_{\text{плавл}}} + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_{p_{\text{жидк}}}}{T} dT + \frac{r_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_{p_{\text{газ}}}}{T} dT. \quad (15.115)$$

Обозначения уравнения (15.115) понятны без пояснений.

Закон Нернста, как уже сказано, дает возможность вычислять абсолютные значения энтропии; в этом его большое практическое значение. В табл. 15.2 приведены значения абсолютной энтропии некоторых веществ при стандартных условиях ($p = 760$ мм рт. ст., $t = 20$ °C); эта величина обычно обозначается $S_{298,15}$.

Для вычисления значения K_p нередко используется расчетная формула Планка. Из уравнения (15.107) следует:

$$L_{p,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = -\mu RT \ln K_p. \quad (15.116)$$

Ясно, что

$$\Phi_1 - \Phi_2 = (H_1 - H_2) - T(S_1 - S_2). \quad (15.117)$$

Учитывая, что

$$H_1 - H_2 = -Q_p,$$

а

$$Q_p = Q_{p_0} + H_2^* - H_1^*,$$

где H_1^* и H_2^* — абсолютные энтальпии при допущении, что $H_{1,0} = H_{2,0} = 0$, можно записать:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -Q_{p_0} + (H_1^* - H_2^*) - T(S_1 - S_2) = -\mu RT \ln K_p. \quad (15.118)$$

Таблица 15.2. Абсолютная энтропия некоторых веществ при стандартных условиях

Вещество	$S_{298,15}^\circ$, кДж/(кмоль · К)	Вещество	$S_{298,15}^\circ$, кДж/(кмоль · К)
H ₂ (г)	130,63	NH ₃ (г)	192,76
H ₂ O (ж)	70,13	Al ₂ O ₃ (тв)	51,00
D ₂ (г)	144,95	K (тв)	64,73
Cl ₂ (г)	223,12	SO ₂ (г)	248,24
N ₂ O ₅ (г)	355,88		

Отсюда, переходя к десятичным логарифмам и учитывая, что $\mu R \approx 8,31$ кДж/(кмоль · К), получаем:

$$\lg K_p = \frac{1}{19,14} \left[\frac{Q_{p0}}{T} - \frac{H_1^* - H_2^*}{T} + (S_1 - S_2) \right]. \quad (15.119)$$

С учетом уравнения (15.20) для термиала

$$\mathcal{P} = S - \frac{H}{T}$$

это соотношение может быть записано в следующем виде:

$$\lg K_p = \frac{1}{19,14} \left[\frac{Q_{p0}}{T} + (\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2) \right]. \quad (15.120)$$

Это уравнение имеет большое практическое значение. Необходимо помнить, что при определении термиала значения энтальпий отсчитываются от абсолютного нуля, т.е. $H_{1,0}$ и $H_{2,0}$ принимаются равными нулю. Величина \mathcal{P}_1 представляет собой сумму термиалов исходных веществ, а \mathcal{P}_2 — сумму термиалов продуктов реакции.

Конечно же, значение закона Нернста выходит за рамки практики описанных выше расчетов. Из положения о том, что энтропия вещества вблизи абсолютного нуля температуры в любом процессе не может претерпевать изменений, следует, что вещества в этой области температур не способны к теплообмену. Это позволило Нернсту сформулировать свой тепловой закон также и следующим образом: *невозможно охладить вещество до температуры абсолютного нуля путем отвода теплоты; абсолютный нуль недостижим.*

Значение закона Нернста для термодинамики настолько велико, что его иногда называют *третьим началом термодинамики.*

предыдущая глава

к оглавлению