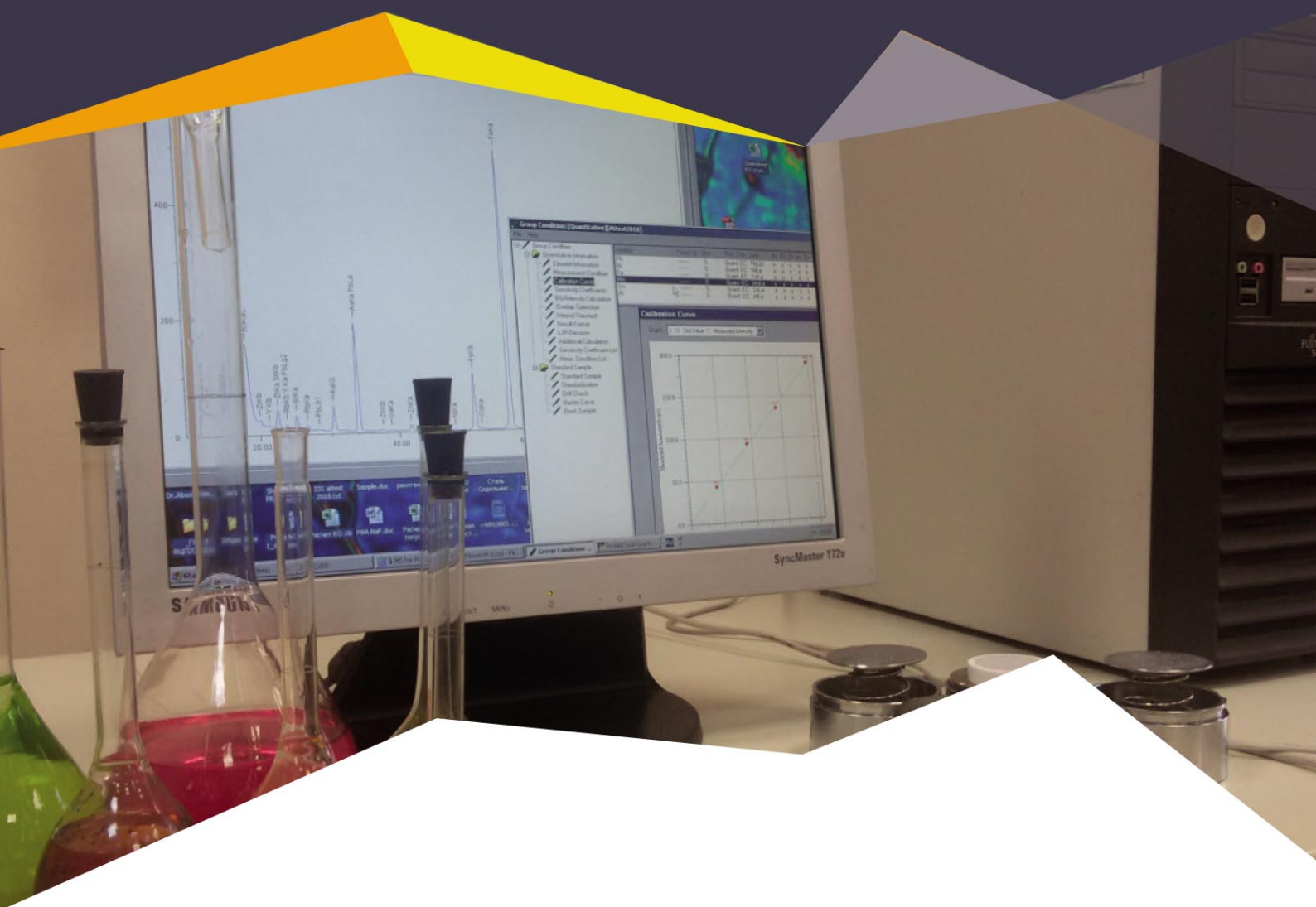




СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

УДК 544(07)
ББК 24.5я73
Ф505

Рецензенты:

Т. В. Ступко, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой химии Красноярского государственного аграрного университета;

С. Н. Калякин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН»

Ф505 **Физическая химия** : учеб. пособие / Н. В. Белоусова, М. Н. Васильева, Н. С. Симонова, А. Ф. Шиманский. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2019. – 308 с.
ISBN 978-5-7638-4052-0

Рассмотрены вопросы термодинамики, химического и фазового равновесий, химической кинетики, теории растворов и поверхностных явлений, термодинамики электрохимических систем.

Предназначено для студентов бакалавриата направлений подготовки 22.03.02 «Металлургия» и 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», может быть полезно магистрантам указанных направлений.

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 544(07)
ББК 24.5я73

ISBN 978-5-7638-4052-0

© Сибирский федеральный университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Химическая термодинамика.....	5
1.1. Основные понятия.....	5
1.2. Внутренняя энергия, теплота и работа.....	8
1.3. Первый закон термодинамики	10
1.4. Теплоемкость	15
1.5. Зависимость теплового эффекта от температуры.....	18
1.6. Второй и третий законы термодинамики	21
1.6.1. Второй закон термодинамики.....	21
1.6.2. Обратимые и необратимые процессы.....	24
1.6.3. Расчет изменения энтропии в обратимых процессах. Третий закон термодинамики	26
1.7. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца	28
1.8. Характеристические функции.....	29
1.9. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления.....	31
2. Химическое равновесие	35
2.1. Закон действующих масс.....	36
2.2. Зависимость константы равновесия от температуры.....	40
2.3. Уравнение изотермы Вант-Гоффа.....	42
2.4. Методы определения константы равновесия. Стандартное химическое сродство	43
3. Растворы	48
3.1. Классификация растворов	48
3.2. Способы выражения состава раствора.....	51
3.3. Основные направления в развитии теории растворов	53
3.4. Взаимодействия между частицами в растворе.....	54
3.5. Термодинамические условия образования растворов.....	55
3.6. Интегральные и парциальные мольные величины.....	57
3.7. Свойства растворов	62
3.7.1. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля.....	62
3.7.2. Растворимость веществ в растворах и расплавах.....	66
3.7.3. Коллигативные свойства растворов.....	69
3.7.4. Закон распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами	73
3.7.5. Термодинамические расчеты для реальных растворов. Активность	74

4. Фазовые равновесия	82
4.1. Правило фаз Гиббса	83
4.2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	84
4.3. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	87
4.4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем.....	95
4.1.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной взаимной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии эвтектического типа	97
4.4.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывными рядами твердых и жидких растворов	102
4.4.3. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.....	106
4.4.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом состоянии с конгруэнтно плавящимся химическим соединением	110
4.4.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом состоянии с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением.....	113
4.4.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и монотектическим превращением	116
4.5. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	119
5. Основы химической кинетики	129
5.1. Классификация химических реакций.....	129
5.2. Кинетика гомогенных процессов	130
5.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.....	130
5.2.2. Кинетика простых реакций.....	134
5.2.3. Методы определения порядка реакции	140
5.2.4. Кинетика сложных реакций.....	145
5.2.5. Реакции в потоке	157
5.2.6. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации	162
5.3. Теории химической кинетики.....	167
5.3.1. Теория бинарных соударений.....	168
5.3.2. Теория активированного комплекса	174

5.4. Кинетика гетерогенных процессов.....	183
5.4.1. Диффузия	184
5.4.2. Термодинамика и кинетика взаимодействий. Физико-химические модели систем и процессов	207
6. Основы термодинамики электрохимических систем.	
Неравновесные явления	227
6.1. Электролиты	228
6.2. Характеристики процесса диссоциации	230
6.3. Электростатическая теория сильных электролитов	234
6.4. Неравновесные явления в растворах электролитов.....	241
6.5. Электродные процессы и электродвижущие силы.....	248
6.5.1. Электродные потенциалы и электродвижущая сила	248
6.5.2. Обратимые и необратимые электроды	252
6.5.3. Термодинамика электродных процессов и электрохимических цепей	256
6.5.4. Классификация обратимых электродов.....	258
6.5.5. Электрохимические цепи	262
6.6. Электролиз	265
7. Поверхностные явления	268
7.1. Классификация дисперсных систем.....	269
7.2. Поверхностное натяжение.....	272
7.3. Смачивание. Адгезия. Когезия	276
7.4. Взаимодействие на границе жидкость – жидкость – газ. Растекание одного расплава по поверхности другого	280
7.5. Термодинамические свойства искривленной поверхности раздела фаз.....	282
7.6. Адсорбция	287
7.6.1. Адсорбция на границе твердое тело – газ	288
7.6.2. Адсорбция на границе твердое тело – раствор	292
7.6.3. Адсорбция на границе раствор – газ.....	295
Заключение.....	301
Библиографический список.....	302

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Для теоретической оценки возможности реализации в тех или иных условиях процессов получения металлов, сплавов, а также функциональных и конструкционных материалов широко используется термодинамический метод, представление о котором формируется в ходе изучения одного из основных разделов физической химии – химической термодинамики.

Термодинамика – наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о переходах между этими состояниями.

Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов (начал), являющихся обобщением наблюдений и выполняющихся независимо от природы тел, образующих систему. Поэтому закономерности в соотношениях между физическими величинами, к которым приводит термодинамика, имеют универсальный характер.

Обоснование законов термодинамики и их связь с законами движения частиц, из которых состоят тела, рассматриваются в статистической физике, последняя позволяет определить верхнюю и нижнюю границы применимости термодинамики.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором основные постулаты термодинамики применяются для анализа процессов, протекающих в химических системах.

Объектом изучения являются термодинамические системы.

1.1. Основные понятия

В термодинамике рассматривают поведение *макроскопических систем*. Всякая макроскопическая система состоит из огромного числа частиц, размеры которых значительно меньше размеров системы. Так, моль вещества – это макроскопическая система, число частиц в ней $6,023 \cdot 10^{23}$, а объем одной молекулы, например, воды в жидком состоянии равен $\approx 4 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$.

Термодинамическая система – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности, по отношению к которому остальное называют окружающей средой.

Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений,

которые были выбраны в рамках используемой модели. Различают следующие системы:

- *изолированную* – система, которая не обменивается ни веществом, ни энергией с окружающей средой;
- *адиабатически изолированную* – система, которая не обменивается с окружающей средой энергией в форме теплоты, но может обмениваться энергией в форме работы;
- *закрытую* – система, которая не обменивается с окружающей средой веществом, но может обмениваться энергией в форме теплоты и работы;
- *открытую* – система, которая обменивается веществом и энергией в любой форме.

Большинство металлургических процессов протекают в открытых системах.

По агрегатному состоянию термодинамические системы бывают твердыми, жидкими и газообразными (парообразными) или представляют собой сочетание веществ в различных агрегатных фазовых состояниях.

Фаза – это совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковые физико-химические свойства и отделенных от других частей системы границами раздела.

Системы бывают *гомогенными*, состоящими из одной фазы, и *гетерогенными*, состоящими из нескольких фаз.

Чтобы описать состояние системы, используют величины, характеризующие ее как целое. Их называют **параметрами состояния**, а их совокупность – **макроскопическим состоянием**. Примерами параметров являются давление P , температура T , число молей вещества n .

Различают *интенсивные* и *экстенсивные* параметры. Первые не зависят от массы вещества, вторые – пропорциональны массе системы и обладают аддитивностью.

Кроме того, различают *зависимые* и *независимые* параметры. Зависимые параметры являются функциями независимых параметров (аргументов). Совокупность независимых параметров определяет состояние системы, т. е. форму ее существования в данный момент времени.

Функциональная зависимость параметров состояния систем устанавливается **уравнением состояния**. Например, уравнением состояния идеального газа является известное уравнение Менделеева – Клапейрона:

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

где P – давление; V – объем; n – количество вещества; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура.

Знание уравнения состояния позволяет по нескольким независимым параметрам (аргументам) вычислять зависимые параметры, называемые *функциями состояния*.

Состояние системы, при котором ее параметры не изменяются во времени и отсутствуют потоки массы и энергии, называют **равновесным состоянием**.

Изменение одного параметра влечет за собой закономерные изменения других параметров в соответствии с уравнением состояния, что вызывает **термодинамический процесс** (рис. 1.1). Если процесс сопровождается изменением молекулярного состава, то процесс называют *химической реакцией*.

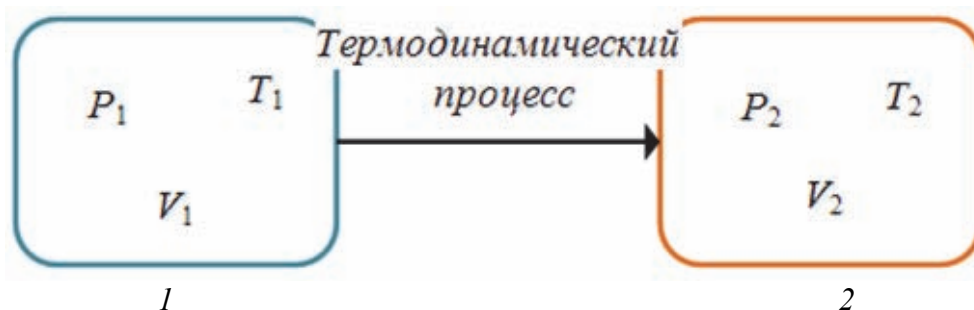


Рис. 1.1. Схема протекания термодинамического процесса:
1 – начальное состояние; 2 – конечное состояние

Различают обратимые и необратимые процессы. *Обратимыми* называют процессы, которые можно провести в прямом и обратном направлении так, что в окружающей среде не останется никаких изменений в виде теплоты или совершения работы. В таких процессах система непрерывно проходит последовательный ряд бесконечно малых изменений, не приводящих к нарушению термодинамического равновесия между системой и окружающей средой, поэтому обратимые процессы называют также *равновесными*. В термодинамически *необратимых* процессах это условие не соблюдается.

В зависимости от того, какие параметры системы остаются постоянными при изменении других, процессы бывают: изотермическими ($T = \text{const}$), изобарическими ($P = \text{const}$), изохорическими ($V = \text{const}$), адиабатическими ($q = \text{const}$), изохорно-изотермическими ($V, T = \text{const}$), изобарно-изотермическими ($P, T = \text{const}$).

Кроме того, все процессы делятся:

- на *эндотермические*, протекающие с поглощением тепла;
- *экзотермические*, протекающие с выделением тепла.

В термодинамике изучаются начальное и конечное состояния системы и делается вывод о термодинамическом процессе.

1.2. Внутренняя энергия, теплота и работа

Любая материальная система состоит из множества частиц различной природы (атомов, молекул, ионов и т. п.), находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения, а соответственно и материальных систем, является *энергия* E .

Энергия любой термодинамической системы включает в себя следующие составляющие:

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U,$$

где $E_{\text{кин}}$ – макроскопическая кинетическая энергия системы как целого; $E_{\text{пот}}$ – потенциальная энергия системы во внешних силовых полях; U – внутренняя энергия системы.

Важнейшая характеристика термодинамических систем – *внутренняя энергия* U – определяется их внутренним состоянием и является функцией термодинамических параметров. Она *характеризует общий запас энергии системы и включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.*

На ее значение не влияет перемещение системы в пространстве как целого (кинетическая энергия движения системы) и потенциальная энергия пространственного расположения.

Абсолютная величина внутренней энергии любой произвольно взятой системы неизвестна и практически не поддается расчету в связи с неопределенностью начала отсчета, для которого $U = 0$ (из-за сложности превращений микрочастиц внутри ядра). Однако для целей термодинамики этого и не требуется. Термодинамика использует изменение внутренней энергии ΔU ($\Delta U = U_2 - U_1$)¹.

Величина ΔU *положительна*, если в процессе внутренняя энергия возрастает. Изменение внутренней энергии ΔU зависит только от параметров состояния (P , T , V и др.), поэтому она является *функцией состояния системы*².

¹ Индекс 1 соответствует начальному, а индекс 2 – конечным состояниям системы.

² Функции состояния зависят только от состояния системы и не зависят от пути процесса. Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);

- изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;

- в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

Внутренняя энергия является внутренним параметром системы и при равновесии зависит от внешних параметров и температуры: чем больше температура, тем больше внутренняя энергия. От одной системы к другой энергия передается в форме теплоты и работы.

Согласно молекулярным представлениям, *теплота* Q – это форма передачи энергии посредством хаотического движения молекул, называемого тепловым движением. *Работа* W – это форма передачи энергии при упорядоченном движении частиц.

Например, на рис. 1.2, а показано, как при снятии ограничителя газ расширяется от объема V_1 до объема V_2 . При этом производится работа расширения против сил внешнего давления:

$$W_{\text{расш}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (1.2)$$

Из рис. 1.2, б видно, что работа при этом равна площади прямоугольника в координатах $P - V$. Чем меньше внешнее давление $P_{\text{внеш}}$, тем меньше производимая газом работа.

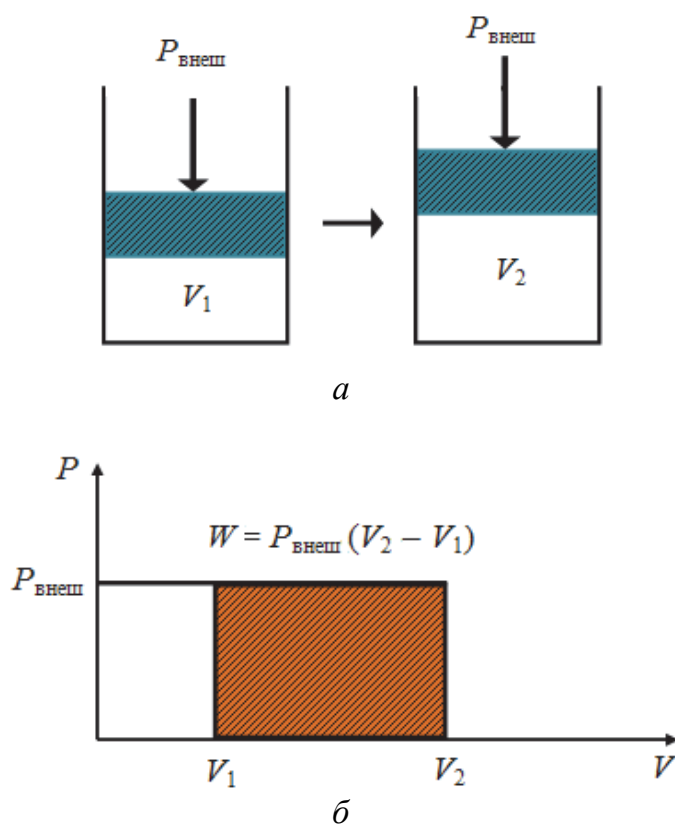


Рис. 1.2. Расширение идеального газа под поршнем (а) и работа расширения идеального газа (б)

В термодинамике принята следующая система знаков:

$Q < 0$ – теплота выделяется системой;

$Q > 0$ – теплота поглощается системой;

$\Delta U > 0$ – внутренняя энергия системы увеличивается;

$\Delta U < 0$ – внутренняя энергия системы уменьшается;

$W > 0$ – работа совершается системой, работа расширения ($\Delta V > 0$);

$W < 0$ – работа совершается над системой, работа сжатия ($\Delta V < 0$).

Работа и количество теплоты имеют размерность энергии – джоуль (Дж), но, в отличие от нее, функциями состояния не являются, так как характеризуют процесс.

1.3. Первый закон термодинамики

Первый закон (постулат) термодинамики – обобщение громадного экспериментального материала и наблюдений над явлениями. По своей сути это частный случай закона сохранения и превращения энергии.

Существует несколько формулировок первого закона термодинамики. Одна из них рассматривается как ограничение, в рамках которого реализуются различные процессы: *невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. невозможно создать устройство, которое совершало бы работу или производило бы кинетическую энергию из ничего.*

Утверждение о том, что внутренняя энергия не зависит от пути протекания процесса, приводит к следующей формулировке первого закона термодинамики: *для циклического процесса, т. е. процесса, в котором система возвращается в начальное состояние, интеграл от изменения внутренней энергии равен нулю:*

$$\oint dU = 0.$$

Для изолированной системы сумма всех видов энергии постоянна, при их взаимопревращениях она не теряется и не создается вновь, таким образом, $U = \text{const}$ или $\oint dU = 0$.

Для закрытых систем теплота, подводимая к системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и совершение работы:

$$Q = \Delta U + W, \quad (1.3)$$

или для бесконечно малых изменений:

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1.4)$$

Выражения (1.3) и (1.4) представляют собой выражения первого закона термодинамики в интегральной и дифференциальной форме соответственно. Обозначение δ перед символами Q и W показывает, что изменения величин теплоты и работы зависят от характера процесса. Бесконечно малые изменения таких величин называют *вариациями*. Поскольку внутренняя энергия является свойством системы, т. е. функцией состояния, ее изменение характеризуется полным дифференциалом, что обозначается dU .

Предположим, что из всех видов работ в системе совершается только работа расширения. Тогда первый закон термодинамики приобретает следующий вид:

$$Q = \Delta U + W_{\text{расш}} = \Delta U + P\Delta V.$$

Рассмотрим два частных случая:

1. Реакция идет при постоянном объеме, тогда $\Delta V = 0$ и

$$Q_V = \Delta U.$$

Таким образом, *теплота процесса при постоянном объеме Q_V равна изменению внутренней энергии*.

2. Реакция идет при постоянном давлении, в этом случае

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1),$$

где сумму внутренней энергии и произведения давления на объем ($U + PV$) обозначают буквой H и называют *энтальпией*. Следовательно,

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Таким образом, *теплота процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении Q_P равна изменению энтальпии*. Энтальпия является функцией состояния системы.

Величины Q_V и Q_P называют тепловыми эффектами изохорных и изобарных процессов.

Тепловой эффект – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе реакции, протекающей при постоянном давлении или при постоянном объеме, когда температура начального и конечного состояний системы одинакова.

В термодинамике принята следующая система знаков тепловых эффектов: для эндотермической реакции ΔH – величина положительная, для экзотермической – отрицательная.

Для процесса, протекающего при постоянном давлении, можно записать, что

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

Если реакция идет с участием газов, то при давлениях, близких к атмосферному, их можно считать идеальными, и использовать уравнение Менделеева – Клапейрона (1.1) для замены второго слагаемого в правой части уравнения:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.5)$$

где Δn – разница числа молей газообразных веществ в конечном и начальном состояниях системы: $\Delta n = \sum_{\text{кон}} n_i^{\text{газ}} - \sum_{\text{нач}} n_i^{\text{газ}}$. При $\Delta n = 0$ $\Delta H = \Delta U$.

Рассмотрим применение первого закона термодинамики в термохимии.

Термохимия – это раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов (например, плавление, испарение и т. д.).

Экспериментально определить тепловые эффекты реакций и процессов можно, используя калориметрический метод и спектроскопию.

Русский ученый Г. И. Гесс в результате анализа калориметрических исследований сформулировал основной закон термохимии (1836 г.), который получил его имя – **закон Гесса**: *тепловой эффект химической реакции определяется только начальными и конечными состояниями системы, но не зависит от пути и характера перехода системы из начального состояния в конечное.*

Например, рис. 1.3 иллюстрирует применение закона Гесса к системе, которая может перейти из исходного состояния в конечное разными путями с соответствующими тепловыми эффектами.

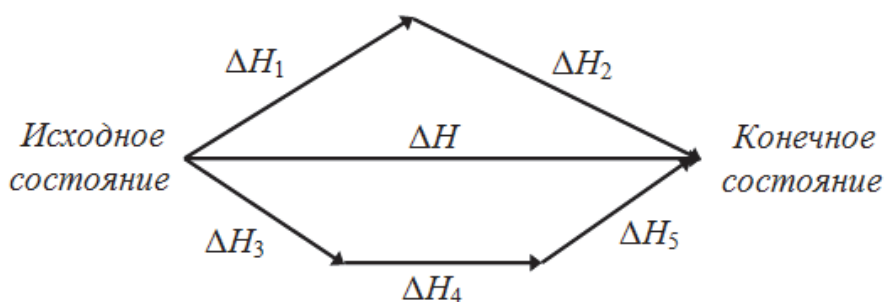


Рис. 1.3. К закону Гесса

На рисунке химические реакции обозначены стрелками. Каждой реакции соответствует определенное значение изменения энтальпии. Предполагается, что от исходных веществ к продуктам можно перейти либо в результате протекания одной реакции с тепловым эффектом ΔH , либо

двух последовательных реакций с тепловыми эффектами ΔH_1 и ΔH_2 , либо трех последовательных реакций с тепловыми эффектами ΔH_3 , ΔH_4 и ΔH_5 .

В соответствии с законом Гесса

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5. \quad (1.6)$$

Отсюда можно выразить неизвестное значение теплового эффекта.

Закон Гесса справедлив в следующих условиях:

- объем или давление постоянны;
- не совершается никакой работы, кроме работы расширения идеального газа;
- температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова.

Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты реакций, которые сложно определить экспериментальным путем, например реакций, протекающих очень быстро (со взрывом) или, наоборот, очень медленно.

Известно, что сульфат меди при обычной температуре на воздухе находится в виде кристаллогидрата, теплоту образования которого определить непосредственным измерением затруднительно, так как скорость его протекания мала. Поэтому тепловой эффект рассчитывают по известным теплотам растворения безводного медного купороса $\text{CuSO}_{4(\text{тв})}$ и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$, устанавливаемых экспериментальным путем. Схематично алгоритм расчета представлен на рис. 1.4.

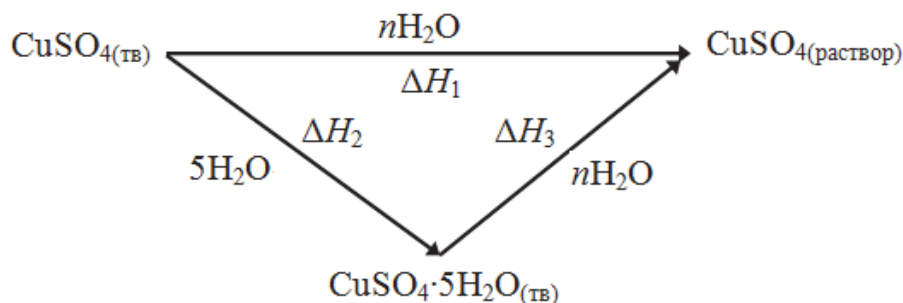


Рис. 1.4. Схема получения раствора сульфата меди

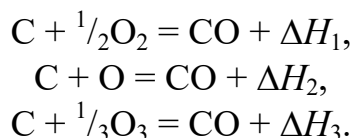
По закону Гесса, тепловой эффект не зависит от пути процесса, следовательно, $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Тепловые эффекты ΔH_1 и ΔH_3 можно измерить, тогда теплота ΔH_2 реакции $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ может быть определена как разность теплот ΔH_1 и ΔH_3 :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3. \quad (1.7)$$

Для вычисления тепловых эффектов химических реакций используют следствия из закона Гесса.

С л е д с т в и е 1. Тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H^\circ_T$ ³ равен разности сумм теплот образования конечных и начальных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Теплотой (энтальпией) образования вещества называется тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии. Например:



Из приведенных теплот реакций только ΔH_1 является теплотой образования вещества CO.

Для удобства сопоставления тепловых эффектов используется представление о стандартном состоянии. **Стандартным** называют наиболее устойчивое состояние вещества при заданной температуре и давлении, равном 1 атм. Для газов стандартным является состояние идеального газа при давлении 1 атм. Теплоты образования веществ в стандартном состоянии приводятся в справочниках и имеют размерность кДж/моль⁴. Значения приводятся при температуре 298 К.

С учетом этого стандартная теплота образования обозначается как $\Delta_f H^\circ_{298}$, при этом верхний индекс «°» показывает, что термодинамическая величина относится к стандартному состоянию, нижний индекс f используется для характеристики процессов образования веществ (от англ. *formation*).

С учетом этих обозначений уравнение первого следствия закона Гесса будет иметь вид

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_{\text{кон}} \nu_i \Delta_f H^\circ_T - \sum_{\text{нач}} \nu_i \Delta_f H^\circ_T, \quad (1.8)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты в реакции.

Теплоты образования простых веществ приняты равными нулю.

В некоторых случаях удобнее вычислять тепловой эффект реакции по теплотам (энтальпиям) сгорания веществ, участвующих в реакции.

Теплота (энтальпия) сгорания $\Delta_c H^\circ_T$ ⁵ – это тепловой эффект реакции окисления 1 моль вещества газообразным кислородом при $P_{\text{O}_2} \approx 1$ атм до высшего оксида.

³ Δ_r – обозначение изменения любой термодинамической функции в ходе протекания химической реакции, где индекс r образован от англ. *reaction*.

⁴ В некоторых справочных изданиях теплоты образования веществ имеют размерность ккал/моль. Напомним, 1 кал = 4,1868 Дж.

⁵ Нижний индекс «с» используется для характеристики процесса сгорания (от англ. *combustion*).

С л е д с т в и е 2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных и конечных веществ, участвующих в реакции, с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum_{\text{нач}} \nu_i \Delta_c H^\circ_T - \sum_{\text{кон}} \nu_i \Delta_c H^\circ_T. \quad (1.9)$$

Теплоты сгорания веществ также приведены в справочных изданиях. Теплоты сгорания высших оксидов равны нулю. Данное следствие обычно используется при определении величин тепловых эффектов реакций органических соединений.

С л е д с т в и е 3. Тепловой эффект обратной реакции равен по величине и обратен по знаку тепловому эффекту прямой реакции:

$$\Delta_r \vec{H}^\circ = -\Delta_r \vec{H}^\circ. \quad (1.10)$$

Обычно с использованием справочных данных определяют тепловой эффект реакции при температуре 298 К, а затем его величину пересчитывают на любую заданную температуру.

1.4. Теплоемкость

Для определения теплового эффекта химической реакции при заданной температуре необходимо знание теплоемкостей всех веществ, участвующих в процессе.

Теплоемкостью системы называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры при отсутствии каких-либо превращений и совершении работы.

Теплоемкость системы, соответствующая бесконечно малому изменению температуры, называется *истинной теплоемкостью*:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.11)$$

Теплоемкость – экстенсивная характеристика системы и может быть отнесена к единице массы, молю или единице объема вещества, что соответствует удельной, мольной (молярной) и объемной теплоемкостям. Их размерности, соответственно, Дж/(г·К) или Дж/(кг·К), Дж/(моль·К) и кДж/(м³·К).

Теплоемкость, как и теплота, является функцией пути и не обладает свойством функции состояния, ее величина зависит от типа процесса.

В соответствии с условиями, в которых производится нагрев, различают изобарную теплоемкость C_P (при $P = \text{const}$) и изохорную теплоемкость C_V (при $V = \text{const}$).

В этом случае

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{dH^\circ_T}{dT} \text{ и } C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU^\circ_T}{dT}, \quad (1.12)$$

теплоемкость приобретает свойства функций состояния. Из приведенных зависимостей следует, что с ростом температуры энтальпия и внутренняя энергия индивидуального вещества увеличиваются.

Используют также понятие *средней теплоемкости*, которая определяется соотношением

$$C_{T_1-T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (1.13)$$

где Q – количество теплоты, за счет получения (отдачи) которой температура системы повышается (понижается) от температуры T_1 до T_2 .

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

$$C_{T_1-T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.14)$$

Теплоемкость зависит от природы вещества, агрегатного состояния и температуры (рис. 1.5).

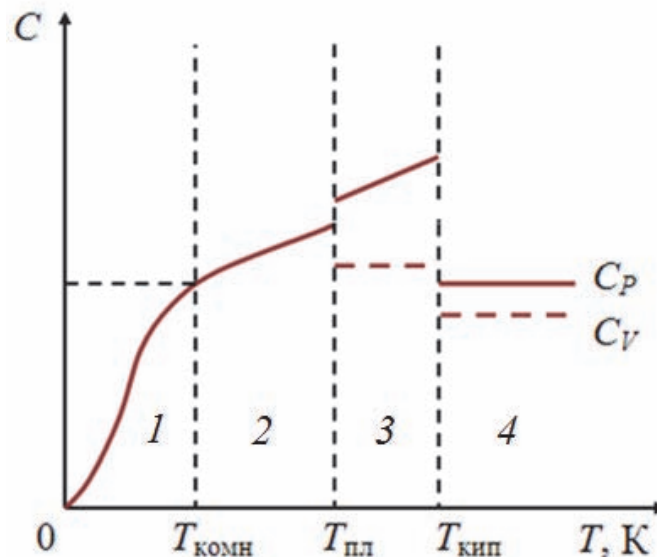


Рис. 1.5. Зависимость теплоемкости веществ от температуры:
 $T_{\text{комн}}$ – комнатная температура; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления;
 $T_{\text{кип}}$ – температура кипения

В области низких температур – от 0 К до $T_{\text{комн}}$ (рис. 1.5, участок 1) – зависимость теплоемкости веществ от температуры описывается уравнением Дебая:

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

где α – коэффициент, зависящий от природы вещества.

Из уравнения Дебая следует, что если $T \rightarrow 0$, то $C \rightarrow 0$.

Для вычисления средних теплоемкостей твердых веществ при комнатной температуре $T_{\text{комн}}$ используют два эмпирических правила: французских ученых Пьера Дюлонга и Алекси Пти и немецких физиков Франца Неймана и Германа Коппа.

Согласно **правилу Дюлонга – Пти**, мольная теплоемкость C_V твердых одноатомных веществ при комнатной температуре одинакова и приблизительно равна $3R$.

С помощью **правила Неймана – Коппа** можно рассчитать мольную теплоемкость твердого химического соединения, которая равна сумме атомных теплоемкостей элементов, его составляющих (правило аддитивности).

Для расчета удельной теплоемкости сплавов, шлаков, стекол и растворов может быть использована приближенная формула

$$C_{\text{уд}} = \frac{q_1 C_1 + q_2 C_2 + \dots}{100},$$

где q_1, q_2, \dots – массовые проценты соответствующих составных частей смеси; C_1, C_2, \dots – удельные теплоемкости составных частей смеси.

В интервале температур от $T_{\text{комн}}$ до $T_{\text{пл}}$ (рис. 1.5, участок 2) температурная зависимость теплоемкости вещества может быть описана уравнением степенного ряда: $C = \alpha + \beta T + \gamma T^n$, где n , как правило, равно -2 . Число варьируемых параметров зависит от точности имеющихся данных и ширины исследованного температурного интервала.

Коэффициенты α, β, γ индивидуальны для различных химических веществ, определяются опытным путем и приводятся в справочниках термодинамических величин.

При плавлении теплоемкость большинства веществ обычно незначительно повышается (иногда понижается) и в интервале температур от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{кип}}$ (рис. 1.5, участок 3) теплоемкость жидкости может быть описана уравнением $C = \alpha + \beta T$ или принимать постоянное значение.

При переходе вещества в парообразное состояние теплоемкость веществ уменьшается и при температурах выше $T_{\text{кип}}$ (рис. 1.5, участок 4) для паров и газов различают теплоемкость при постоянном давлении C_P и постоянном объеме C_V .

Связь между ними для идеальных газов можно получить, проинтегрировав по температуре уравнение $H = U + PV = U + nRT$:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR; \quad C_p = C_v + nR.$$

Теплоемкость идеального газа от температуры не зависит. Для расчета теплоемкостей газов пользуются уравнениями:

- $C_v = \frac{3}{2}R$ (для одноатомных газов);
- $C_v = \frac{5}{2}R$ (для двухатомных газов);
- $C_v = \frac{6}{2}R$ или $\frac{7}{2}R$ (для трех- и многоатомных газов).

Для расчета теплоты нагревания тела (вещества) от T_1 до T_2 можно воспользоваться уравнением

$$q = \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{мол}} dT,$$

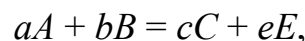
где m – масса тела (вещества); M – молекулярная масса вещества; $C_{\text{мол}}$ – мольная теплоемкость вещества.

Теплоемкости используют в расчетах тепловых балансов работы печей, электролизеров и других металлургических агрегатов.

1.5. Зависимость теплового эффекта от температуры

Тепловой эффект процесса слабо зависит от давления и может существенно изменяться с температурой.

Рассмотрим химическую реакцию, которая в общем случае имеет вид



где a, b, c, e – стехиометрические коэффициенты начальных и конечных компонентов реакции соответственно.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях определяется как

$$\Delta_r H^\circ_T = c\Delta H^\circ_T + e\Delta H^\circ_T - a\Delta H^\circ_T - b\Delta H^\circ_T.$$

Дифференцируя это выражение по температуре при $P = \text{const}$ или при $V = \text{const}$, с учетом уравнения (1.12) можно записать

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H^\circ_T = cC_{P(C)} + eC_{P(E)} - aC_{P(A)} - bC_{P(B)}$$

или

$$\frac{d}{dT} \Delta_r U^\circ_T = cC_{V(C)} + eC_{V(E)} - aC_{V(A)} - bC_{V(B)}.$$

Таким образом, для химической реакции получаем

$$\Delta_r C_P = \left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ_T}{\partial T} \right)_P \quad \text{и} \quad \Delta_r C_V = \left(\frac{\partial \Delta_r U^\circ_T}{\partial T} \right)_V. \quad (1.15)$$

Эти два уравнения выражают **закон Кирхгоффа** в дифференциальной форме, согласно которому *температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.*

После интегрирования выражений (1.15) в пределах от температуры 298 К до температуры реакции T получаются формулы для расчета тепловых эффектов при заданной температуре:

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT, \quad (1.16)$$

$$\Delta_r U^\circ_T = \Delta_r U^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_V dT, \quad (1.17)$$

которые представляют собой **уравнения Кирхгоффа** в интегральной форме.

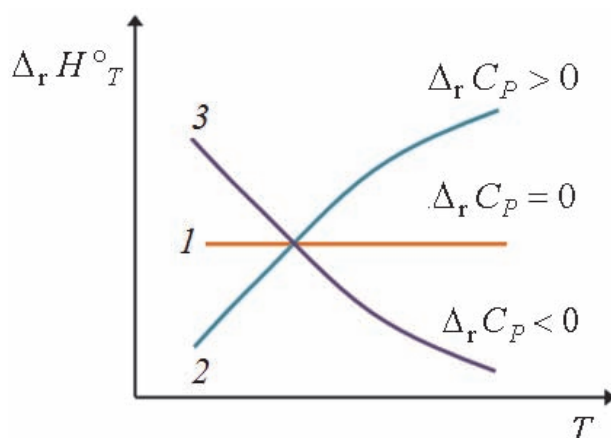


Рис. 1.6. Зависимость теплового эффекта от температуры

Согласно представленным уравнениям, влияние температуры на тепловой эффект обуславливается знаками величин $\Delta_r C_P$ и $\Delta_r C_V$. Возможны следующие варианты (рис. 1.6):

- при $\Delta_r C_p = 0$ тепловой эффект процесса не зависит от температуры ($\Delta_r H^\circ_T \neq f(T)$) и принимает постоянное значение: $\Delta_r H^\circ_T = \text{const}$ (рис. 1.6, линия 1);
- при $\Delta_r C_p > 0$ тепловой эффект процесса с ростом температуры увеличивается или становится менее отрицательным в случае экзотермической реакции (рис. 1.6, линия 2);
- при $\Delta_r C_p < 0$ тепловой эффект реакции с ростом температуры уменьшается или в случае экзотермической реакции становится более отрицательным (рис. 1.6, линия 3).

Зная температурные зависимости теплоемкостей участников реакции в виде степенных рядов для отдельных компонентов реакции $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2}$, рассчитывают изменение теплоемкости в химической реакции:

$$\Delta_r C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^{-2},$$

где $\Delta\alpha = \sum_{\text{кон}} \nu_i \alpha_i - \sum_{\text{нач}} \nu_i \alpha_i$; $\Delta\beta = \sum_{\text{кон}} \nu_i \beta_i - \sum_{\text{нач}} \nu_i \beta_i$; $\Delta\gamma = \sum_{\text{кон}} \nu_i \gamma_i - \sum_{\text{нач}} \nu_i \gamma_i$.

Подставляя это выражение в уравнения Кирхгоффа, получим

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T (\Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^{-2}) dT. \quad (1.18)$$

После интегрирования уравнения (1.18) имеем

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta\alpha(T_2 - T_1) + \frac{\Delta\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \Delta\gamma\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

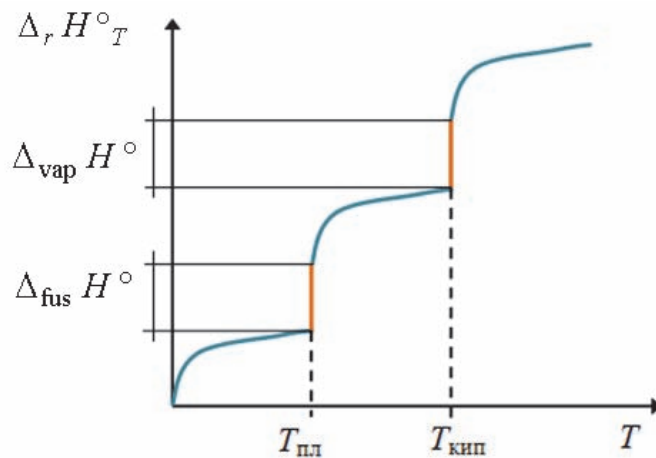


Рис. 1.7. Зависимость теплового эффекта от температуры с учетом фазовых переходов

Если в рассматриваемом интервале температур осуществляются фазовые переходы «твердое тело – жидкость», «жидкость – пар», то в уравнениях температурной зависимости теплового эффекта появляются дополнительные составляющие, учитывающие тепловые эффекты фазовых переходов (рис. 1.7):

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{T_{\text{пл}}} \Delta_r C_P dT + \Delta_{\text{fus}} H^\circ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \Delta_r C_P dT + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \int_{T_{\text{кип}}}^T \Delta_r C_P dT,$$

где $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ и $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ – энтальпии процессов плавления и испарения соответственно.

Напомним, что по величине $\Delta_r H^\circ_T$ можно рассчитать тепловой эффект процесса в изохорических условиях.

1.6. Второй и третий законы термодинамики

Используя первый закон термодинамики, можно определить энергетические характеристики реакций, но нельзя предсказать, возможен ли в принципе данный процесс и на какую глубину он может протекать.

Все процессы можно разделить на две группы: к одной относятся процессы, которые идут без воздействия со стороны окружающей среды, их называют *самопроизвольными*; к другой – *несамопроизвольные процессы*, которые вызываются внешним воздействием. Очевидно, что в изолированной системе могут идти только самопроизвольные процессы, а в неизолированной – и те и другие.

1.6.1. Второй закон термодинамики

Если бы можно было найти критерий, позволяющий отнести процесс к самопроизвольному или несамопроизвольному, то можно было бы предсказать направление процесса, и такую возможность дает второй закон термодинамики.

Согласно одной из формулировок этого закона, принадлежащей Р. Клаузиусу, *теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому*. Обратный процесс – передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому – осуществляется самопроизвольно и называется *теплообменом*.

По другой формулировке, *теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы* (постулат Дж. Томсона).

Для химиков наиболее важна следующая формулировка **второго закона термодинамики**: *в изолированной системе все процессы протекают с возрастанием энтропии – функции состояния, изменение которой для обратимых изменений состояния системы можно вычислить по формуле*

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (1.19)$$

Математическое выражение второго закона термодинамики записывают в виде

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.20)$$

где знак «больше» относится к необратимому процессу, а знак равенства – к обратимому.

Реальные процессы, начавшись, стремятся к достижению конечного состояния – равновесия. В чем причина преимущества конечного состояния по сравнению с начальным?

Когда происходят какие-либо изменения, полная энергия изолированной системы остается постоянной, но распределяется по-разному. Поэтому логично предположить, что направление процесса связано с перераспределением энергии.

Роль рассеяния (диссипации) энергии можно проиллюстрировать на примере системы, совершающей затухающие колебательные движения. Каждое последующее колебание имеет амплитуду меньше предыдущего из-за того, что кинетическая энергия превращается, в частности, в энергию теплового движения атомов и молекул сталкивающихся объектов (например, маятника и молекул газа). Обратное невозможно. Тепловое движение неупорядочено, а самопроизвольное превращение хаотического движения в упорядоченное настолько маловероятно, что его можно рассматривать как нереализуемое.

Итак, чтобы определить направление самопроизвольного процесса, надо найти такой путь системы, в ходе которого будет происходить максимальное рассеяние общей энергии изолированной системы.

Возьмем другой пример: расширение газа в сосуде с перегородкой. Предположим, что в начальном состоянии весь газ находится с одной стороны перегородки. После ее удаления газ самопроизвольно распространится по всему объему сосуда. Обратный процесс – сжатие – невозможен, поскольку для этого молекулы должны собраться в одной части сосуда. Точнее, процесс теоретически возможен, но вероятность этого события настолько мала, что ею можно пренебречь. Из этого примера видно, что в ходе самопроизвольного процесса система стремится к менее упорядоченному состоянию, чем исходное.

Мерой беспорядка в системе является *энтропия*. Она дает возможность оценить, может ли система самопроизвольно перейти из некоторого состояния в другое. В ходе самопроизвольного процесса энтропия возрастает:

$$\Delta S > 0.$$

Австрийский физик Л. Больцман предложил формулу

$$S = k_B \ln W_T, \quad (1.21)$$

где k_B – постоянная Больцмана; W_T – термодинамическая вероятность (она равна числу способов, или микросостояний, которыми осуществляется макросостояние данной системы).

Чтобы воспользоваться этим уравнением, нужно знать число и взаимное расположение различных уровней энергии молекул в системе. Подобные задачи решаются в современных физических теориях, но точные расчеты энергетических уровней атомов и молекул удается выполнять только для самых простых случаев. Уравнения (1.21) и (1.19) фактически дополняют друг друга. На использовании уравнения (1.19) основаны термодинамические расчеты, позволяющие вычислить изменение энтропии для любых систем, а уравнение (1.21) раскрывает физический смысл энтропии как некоторого свойства системы.

Гипотеза Больцмана заключается в том, что процесс протекает самопроизвольно и характеризуется бóльшим изменением энтропии в том случае, когда конечное состояние более вероятно, чем начальное, при этом конечное состояние реализуется бóльшим числом способов.

Обратимся к неизолированным системам. Изменение энтропии в этом случае будет представлено в виде суммы двух членов. Один из них обусловлен обменом с окружающей средой, обозначим его $d_{\text{п}}S$ (поток энтропии). Другой обусловлен процессами, происходящими внутри системы, обозначим его $d_{\text{вн}}S$ (производство энтропии):

$$dS = d_{\text{вн}}S + d_{\text{п}}S.$$

Для изолированной системы $d_{\text{п}}S = 0$, так что с учетом второго закона термодинамики последнее уравнение сводится к

$$dS = d_{\text{вн}}S \geq 0.$$

Однако даже в случае неизолированной системы член $d_{\text{вн}}S$ будет описывать те необратимые процессы, которые будут по-прежнему иметь место даже в отсутствие потокового члена. Условие $d_{\text{вн}}S \geq 0$ будет выполняться всегда, независимо от того, идет ли речь об изолированных, закрытых или открытых системах. Это и есть самая общая формулировка второго закона термодинамики. Она строже и отличается большей общностью,

чем классическая формулировка, согласно которой энтропия изолированной системы всегда возрастает.

Но нет такого физического закона, который определял бы в неизолированной системе знак изменения энтропии $d_p S$. Эта величина может быть как положительной, так и отрицательной. Если $d_p S$ отрицательно и по абсолютной величине превышает $d_{вн} S$, то

$$dS < 0,$$

т. е. определенные стадии процесса могут происходить при общем понижении энтропии.

1.6.2. Обратимые и необратимые процессы

Обратимый термодинамический процесс – это процесс, для которого характерны следующие признаки:

- может быть осуществлен в обратном направлении через те же промежуточные стадии, что и прямой, без внесения изменений в систему и внешнюю среду;
- переменные, характеризующие состояние системы, принимают те же значения, но в обратном порядке;
- обмен системы с окружающей средой энергией (теплом), веществом и работой имеет обратный знак и происходит в обратном порядке.

Если термодинамические процессы не отвечают хотя бы одному из указанных условий, то они относятся к **необратимым термодинамическим процессам**. В ходе необратимых процессов в системе происходит выравнивание термодинамических параметров и, соответственно, более равномерное распределение вещества и энергии. Эти процессы называют **диссипативными (диссипация – рассеяние)**. Необратимые процессы протекают в направлении, которое приближает систему к равновесному состоянию. Если хотя бы одна стадия сложного процесса необратима, то в целом процесс также необратим. Равновесные процессы всегда обратимы. Реальные процессы неравновесны и, в принципе, необратимы.

Рассмотрим в качестве примера обратимых и необратимых процессов расширение газа в цилиндре с поршнем (рис. 1.8). В координатах $P - V$ площадь под кривой расширения-сжатия равна работе, производимой газом или над газом. Представим, что идеальный газ при постоянной температуре заключен в вертикальном цилиндре сдвигающимся в нем без трения поршнем при давлении P_1 и объеме V_1 (точка A). Давление газа уравновешено насыпанным на поршень песком. Совокупность таких равновесных состояний передается уравнением $PV = \text{const}$ и графически для данной температуры плавной кривой I (изотермой).