

Нахождение термодинамических величин

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{P} dP \quad (1.46)$$

Интегрирование уравнения (1.46) дает

$$S(T, P) = \int \frac{C_p(T)}{T} dT - nR \int \frac{dP}{P} \equiv S^0(T) - nR \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.47)$$

где слагаемое  $S^0(T)$  учитывает температурную зависимость энтропии, а величина  $P^0$  появилась как постоянная интегрирования  $C = nR \ln P^0$  и носит название стандартного давления, при котором  $S(T, P^0) = S^0(T)$ , при этом верхний нулевой индекс обозначает так называемое *стандартное состояние*

[http://www.kaf9.mephi.ru/thermodynamics/textbook/files/P\\_4\\_5.htm](http://www.kaf9.mephi.ru/thermodynamics/textbook/files/P_4_5.htm)

Интегрирование уравнения  $dH = C_p dT$

дает для идеального газа температурную зависимость энтальпии

$$H(T) = \int C_p(T) dT = \frac{5}{2} nRT \quad (1.48)$$

для однокомпонентного газа свободная энергия Гиббса

$$G(T, P) = H - TS = G^0(T) + nRT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.49)$$

и химический потенциал

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P)}{n} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.50)$$

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P)}{n} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.50)$$

где,  $G^0(T) = H(T) - TS^0(T)$  и  $\mu^0(T) = G^0(T)/n$

- изобарный и химический потенциалы газа в стандартном состоянии.

Так как в смеси идеальных газов каждый газообразный компонент ведет себя независимо от других, то выражение (1.50) может быть обобщено на  $i$ -ю компоненту в следующей форме

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.51)$$

Отсюда с помощью равенств  $P_i = c_i RT = x_i P$

получаем две другие формы записи для химического потенциала  $i$ -го компонента в газовой смеси:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.52)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.53)$$

где  $c_i^0 = P_i^0 / RT$  и  $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(P / P_i^0)$

Особенность модели идеального газа отражена в этих формулах в виде логарифмической зависимости химического потенциала от парциального давления или концентрации. Стандартные величины  $P_i^0$  и  $C_i^0$  делают безразмерными значения, стоящие под логарифмами, в то время как мольная доля  $X_i$  безразмерная по определению.

# Понятие о стандартном состоянии веществ

При любых термодинамических расчетах практический интерес представляют не абсолютные значения величин, а их относительные изменения, происходящие в результате того или иного процесса. Отсюда возникает необходимость отсчета реального состояния многообразных веществ от некоторого условного состояния, единого для всех веществ и называемого *стандартным состоянием*.

Химический потенциал идеального газа был получен в следующих трех формах

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.51)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.52)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.53)$$

Из этих формул видно, что  $\mu_i^0$  равняется стандартному химическому потенциалу, принимаемому за точку отсчета, при равенстве единице величин, стоящих под логарифмами.

В соответствии с тремя формами записи химического потенциала возможны три варианта для выбора *стандартного состояния*:

1) Для химического потенциала в форме (1.51)

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.51)$$

условились полагать  $P_i^0 = 1$  атм

Так что стандартное состояние соответствует газовой смеси, в которой каждый компонент имеет единичное парциальное давление  $P_i = 1$  атм;

2) для химического потенциала в форме (1.52)

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.52)$$

условились полагать  $c_i^0 = 1$  моль/л

Так что стандартное состояние соответствует раствору, в котором каждый компонент имеет единичную мольно-объемную концентрацию  $c_i = 1$  моль/л;



3) для химического потенциала в форме (1.53)

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.53)$$

стандартное состояние жидкого или твердого раствора соответствует совокупности независимых компонентов, входящих в раствор, но взятых в чистом виде, при этом  $x_i = 1$  (для реальных растворов мольные доли  $x_i$  заменяются активностями  $a_i$ )

Итак, в стандартном состоянии все вещества берутся в том агрегатном состоянии, которое для них устойчиво при рассматриваемой температуре (обычно 298 К) и общем давлении  $P = 1$  атм, при этом парциальные давления  $p$ , каждого газообразного компонента принимаются равными одной атмосфере, а конденсированные вещества (жидкие и твердые), входящие в состав растворов, берутся в чистом виде.

На основании вышесказанного, выбор стандартных значений в форме

$$P_i^0 = 1 \text{ атм} \quad c_i^0 = 1 \text{ моль/л}$$

позволяет записать выражения для химического потенциала в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i \quad (1.54)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i \quad (1.55)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.56)$$

Введение стандартного состояния необходимо для практического использования, так как при фиксированных температуре (обычно  $T = 298 \text{ K}$ ), давлении ( $P = 1 \text{ атм}$ ) и составе системы (заданном единичными концентрациями и парциальными давлениями) стандартные значения различных термодинамических величин отражают только внутреннюю специфику конкретных веществ. Это позволяет сравнивать вещества по тем или иным физико-химическим признакам и проводить термодинамические расчеты фазовых и химических превращений. Для этой цели существуют таблицы термодинамических свойств веществ в стандартных условиях. Эти таблицы обычно соответствуют  $T = 298 \text{ K}$

*«Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.*

Изобарные процессы - наиболее часто встречающиеся в реальности, поскольку технологические процессы стремятся проводить в аппаратах, сообщающихся с атмосферой - для упрощения их конструкции. Поэтому в справочниках публикуются обычно значения теплоемкости  $C_p$ , а не  $C_v$ . Это же замечание справедливо и в отношении стандартных значений энтальпий  $\Delta H$  и внутренних энергий  $\Delta U$ .

Общим видом температурной зависимости теплоемкости является пятичленный полином в форме:

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c'/T^2 + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

Именно эта форма полинома обычно учитывается при создании электронных баз данных.

Расчетные значения *стандартных молярных энтальпий образования*, обозначаются  $\Delta_f H_{298}^0$  (или  $\Delta H_{298}^0$ ).

Для подавляющего большинства реакций образования значения их тепловых эффектов отрицательно - тепло при получении веществ из элементов (синтезе) обычно выделяется.

Поэтому в большинстве справочников в таблицах приведены значения энтальпий образования, взятые с обратным знаком, т.е.  $-\Delta_f H_{298}^0$

Третьей обязательной величиной, помещаемой в справочники, является *молярная стандартная энтропия*  $S_{298}^0$ .

Пример таблицы термодимических свойств для некоторых материалов, применяемых в реакторостроении.

Символ	T, К фаз. пер.	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/(моль·К)	Коэффициенты полиномов для теплоемкости $C_p$ Дж/(моль·К) $a + bW + c'/W^2 + c \cdot W^2$ ( $W=T/10000$ )			
				a	b	c'	c
Zr( $\alpha$ )	1140	0	38.98	23.58	100.08	-0.0010	0
Zr( $\beta$ )	2133	-3.1	22.23	9.93	115.27	0.0699	0
Zr(l)	6000	-3.5	24.08	42.60	0	0	0
U( $\alpha$ )	942	0	50.22	28.21	-57.92	-0.0012	2848
U( $\beta$ )	1049	-1.3	43.86	42.40	0	0	0
U( $\gamma$ )	1408	6.5	53.53	38.30	0	0	0
U(l)	6000	2.5	39.05	42.14	32.32	0.0207	0

[http://www.kaf9.mephi.ru/thermodynamics/textbook/files/P\\_4\\_4.htm](http://www.kaf9.mephi.ru/thermodynamics/textbook/files/P_4_4.htm)

Для возможности проведения прикладных расчетов выведем формулы явной зависимости энтальпии и энтропии от температуры. Такие формулы используют для расчетов. В справочнике приведены значения  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ .

Тогда:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0(T) + \int_{298}^0 C_p(T) dT = \Delta H_{298}^T(T) + \int_{298}^0 (a + bT + c'/T^2) dT =$$

$$\Delta H_{298}^T + a(T - 298) + 0.5b(T^2 - 298^2) + c'(T^{-1} - 298^{-1});$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^0 \frac{C_p(T)}{T} dT = S_{298}^T(T) + \int_{298}^0 \frac{a + bT + c'/T^2}{T} dT =$$

$$S_{298}^0 + a[\ln(T) - \ln(298)] + b(T - 298) + \frac{1}{2} c'(T^{-2} - 298^{-2});$$

Практическая формула для расчета температурной зависимости потенциала Гиббса имеет вид:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T \cdot S_T^0$$

Таким образом можно рассчитать численные значения важнейших термодинамических функций, исходя из справочных данных. Этот прием, широко используемый на практике носит название *метода Темкина-Шварцмана*.

При расчетах с использованием баз данных, в качестве первичной термодинамической информации обычно используют данные о коэффициентах полинома, отражающего температурную зависимость приведенного потенциала.



Влияние давления на термодинамические величины.

*Независимость энтальпии от давления. Независимость энтропии конденсированных веществ от давления. Вид зависимости энтропии газов от давления. Зависимость изобарно - изотермического потенциала Гиббса от давления.*

Энтальпия вещества  $\Delta H$ , как свойство, связанное с внутренней структурой молекул, *практически не зависит* от давления - механической силы, которая всегда много меньше электростатического взаимодействия атомов внутри молекул. Т.е., с достаточно высокой степенью точности можно принимать, что

$$\Delta H_T \approx \Delta H_T^0 .$$

Исключения составляют процессы, проводимые при сверхвысоких давлениях, например, при синтезе алмазов. Тогда учитывать зависимость энтальпии от давления необходимо.

Можно считать, что не зависит от давления и энтропия  $S$  *конденсированных* тел из-за их практической несжимаемости.

$$S_T \approx S_T^0, \quad \Delta U \approx \Delta H_T^0, \quad \Delta F_T \approx \Delta G_T \approx \Delta G_T^0$$

Для газов, веществ легко сжимаемых, энтропия существенно зависит от давления и объема системы. Рассмотрим процесс изотермического изменения давления с одновременным изменением объема.

Для *одного моля* идеального газа.

За начальное условие примем состояние при некоторой температуре  $T$  со стандартным давлением  $p^0$ , и которому соответствует значение энтропии  $S^0$ . За конечное состояние примем состояние с некоторым произвольным давлением  $p$  и той же температурой  $T$ . Тогда для работы  $A$ , произведенной изотермически над телом, с использованием уравнения состояния идеального газа  $PV=RT$  имеем для коэффициента объемного сжатия точное значение  $\frac{dV}{dp} = -1$  и, соответственно, для работы:

$$A = \int_{p^0}^p V(p) dp = \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left( \frac{p}{p^0} \right)$$

Поскольку рассматривается изотермический процесс, то изменения внутренней энергии  $U$  в системе не происходит: выделившееся или поглотившееся тепло будет отдано или получено из окружающей среды, что и компенсирует временное изменение внутренней энергии. Следовательно, сумма полученных работы и тепла равна нулю:  $A + \Delta Q = 0$  или  $\Delta Q = -A$ , откуда:

$$S_T - S_T^0 = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{A}{T} = -R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Т.е., для газов абсолютное значение энтропии при давлении, отличающемся от стандартного, равно:

$$S_T = S_T^0 - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

**Как отмечалось выше, энтальпия и энтропия конденсированных веществ слабо зависят от давления. Поэтому для таких тел можно использовать для расчета равновесий формулу**

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T \cdot S_T^0$$

**и при давлениях, не слишком сильно отличающихся от стандартных:**

$$\Delta G(T)_{cond} = \Delta H_T + T \cdot S_T = \Delta H_T^0 + T \cdot S_T^0 = \Delta G_T^0$$

$$S_T = S_T^0 - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (a)$$

Для идеальных газов энтропия существенно зависит от давления (см. формулу [\(a\)](#)). Поэтому их изобарно-изотермический потенциал также зависит от давления:

$$\Delta G(T)_{gas} = \Delta H_T^0 - T \cdot \left[ S_T^0 - R \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \right] = \Delta G_T^0 + R \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

**В прикладных руководствах, учитывая, что  $p^0$  - стандартное давление - равно 1 физической атмосфере, очень часто зависимость изобарно-изотермического потенциала от давления записывают в упрощенной форме:**

$$\Delta G(T)_{gas} = \Delta G_T^0 + RT \ln(p) \quad (b)$$

**НЕ СЛЕДУЕТ ЗАБЫВАТЬ**, что в форму записи [\(b\)](#) фактически входит *давление, выраженное в долях от величины стандартного давления, т.е. величина безразмерная.*

Многообразие и сложность взаимодействий между частицами в реальных растворах делает невозможным их строгое описание. Поэтому в термодинамике растворов используют формальный прием путем введения  $a_i$  специальной величины, называемой активностью  $i$ -го компонента. Это позволяет сохранить для химического потенциала форму записи, полученную в рамках модели идеального газа, заменив в ней мольную долю  $x_i$  компонента на его активность:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^{ud} + RT \ln \gamma_i \quad (1.58)$$

$\gamma_i$  - коэффициент активности

Этот коэффициент определяет избыточный химический потенциал

$$\mu_i^{изб} \equiv \mu_i - \mu_i^{ud} = RT \ln \gamma_i \quad (1.59)$$

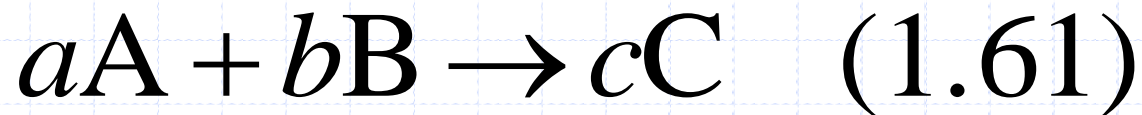
Вводимый по отношению к химическому потенциалу идеальной системы

$$\mu_i^{ud} = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.60)$$

$\mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$  - химический потенциал  $i$ -го компонента

# Химические реакции

Химическая реакция, включающая 3 вещества А, В и С в общем виде может быть представлена:



Изменение свободной энергии реакции

$$\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B \quad (1.62)$$

где  $a, b, c$  стехиометрические коэффициенты

Свободная энергия реагентов или продуктов реакции дается в виде

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.63)$$

$R$  – универсальная газовая постоянная

$G_i^0$  – свободная энергия продукта реакции в стандартном состоянии

Для твердых тел это стабильный чистый материал при давлении  $P = 1$  атм и  $T = 298$  К.

$a_i$  – активность, рассматриваемая как эффективная термодинамическая концентрация



Подстановка (1.63) в (1.62) дает

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \quad (1.64)$$

где  $\Delta G^0 = cG_C^0 - aG_A^0 - bG_B^0$  (1.65)

Если система находится в состоянии равновесия  $\Delta G = 0$  и все  $a_i$  также в состоянии равновесия, т.е.  $a_{i(eq)}$ , тогда:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\} \quad (1.66)$$

или 
$$-\Delta G^0 = RT \ln K \quad (1.67) \quad K = \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\}$$

Уравнение 1.67 одно из наиболее часто используемых в химической термодинамике и будет полезным с его помощью исследовать процесс химического осаждения из газовой фазы.

Комбинируя уравнения (1.64) и (1.67) имеем

$$\Delta G = +RT \ln \left\{ \frac{(a_C/a_{C(eq)})^c}{(a_A/a_{A(eq)})^a (a_B/a_{B(eq)})^b} \right\} \quad (1.68)$$

Каждый член  $a_i / a_{i(eq)}$

означает пересыщение, если он больше 1 и недонасыщение, если он меньше 1. Таким образом, если имеет место пересыщение реагентов и недонасыщение продуктов реакции  $\Delta G < 0$ .

Реакция развивается самопроизвольно с движущей силой, пропорциональной величине  $\Delta G$ .

Часто на практике величина  $a_i$  практически равна активности в стандартном состоянии, которая принята равной единице. В этом случае имеем:

$$\Delta G = \Delta G^0 \quad (1.69)$$

Количественная информация о возможности протекания химической реакции определяется величиной

$$\Delta G^0$$

и может быть вычислена с использованием данных о термодинамических свойствах материалов.