ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

КОРОБОВ
МИХАИЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ. СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ, ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ, НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ VK.COM/TEACHINMSU.

БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ДЕЦ ЕЛИЗАВЕТУ АЛЕКСАНДРОВНУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Основные понятия, свойства системы 9

Краткая история физической химии 9

Основные понятия химической термодинамики 10

Нулевой закон термодинамики, понятие температуры 12

Уравнение состояния идеального газа, уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний 14

Лекция 2. Теплота и работа. Первый закон термодинамики 19

Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел 19

Теорема о соответственных состояниях и её трактовка в классической термодинамике. Вириальные уравнения. 20

Первый закон термодинамики или первое начало термодинамики, теплота, работа и внутренняя энергия 20

Эквивалентность теплоты и работы. Понятие теплоемкости. 25

Расчет теплот и работ для различных процессов над идеальным газом. 27

Лекция 3. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса. Закон Кирхгофа 29

Первый закон термодинамики и варианты его формулировки 29

Применение первого закона для рассмотрения химических реакций 31

Понятие энтальпии, закон Гесса 33

Температурные зависимости энтальпий химической реакции, закон Кирхгоффа 37

Лекция 4. Энтропия. Второй закон термодинамики 39

Использование первого закона в химии 39

Пересчет энтальпии от одной температуры к другой. Закон Кирхгофа. 40

Понятие энтропии, второй закон термодинамики 40

Разные формулировки второго закона в различных процессах 46

Лекция 5. Теорема Эйлера. Уравнение Гиббса-Дюгема. Соотношения Максвелла 49

Квантовомеханический расчет энтальпии, понятие характеристической функции 49

Фундаментальное уравнение, понятие однородной функции, теорема Эйлера 54

Преобразование Лежандра, новые характеристические функции, соотношения Максвелла 56

Лекция 6. Фундаментальные уравнения. Химический потенциал 59

Фундаментальные уравнения, использование фундаментальных уравнений для решения химических задач....59

Химический потенциал, стандартный химический потенциал, фугитивность....64

Условия химического равновесия....67

Лекция 7. Характеристические функции. Уравнение Гиббса-Гельмгольца....69

Основные характеристические функции и их естественные переменные....69

Понятие химической переменной....69

Уравнение изотермы химической реакции, константа химической реакции....71

Зависимость константы химической реакции от температуры, уравнение Гиббса-Гельмгольца, уравнение изобары химической реакции....74

Условия фазового равновесия....76

Лекция 8. Фазовое равновесие. Уравнение Клаузиуса-Клайперона....79

Уравнение изотермы и изобары химической реакции....79

Условия фазового равновесия....80

Мембранное равновесие....83

Историческая формулировка второго закона термодинамики....84

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем, уравнение Клаузиуса-Клапейрона....86

Лекция 9. Фазовые диаграммы. Фазовые переходы....89

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем, уравнение Клаузиуса-Клапейрона....89

Вывод правила фаз Гиббса....90

Примеры фазовых диаграмм различных веществ (сера, фосфор, углерод)....92

Фазовые переходы первого и второго рода по Эренфесту....94

Лекция 10. Фазовая диаграмма воды. Закон Рауля. Закон Генри....99

Фазовые переходы первого и второго рода по Эренфесту....99

Фазовые превращения в однокомпонентных системах и размеры фаз....102

Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах, термодинамика растворов....104

Значение химического потенциала компонента в растворе, закон Рауля, понятие активности и коэффициента активности....106

Лекция 11. Энергия Гиббса образования раствора. Уравнение Шредера. Уравнение ван-Лаара....109

Энергия Гиббса образования раствора и выражения для химических потенциалов компонентов в растворе....109

Экстракционное равновесие 112
Мембранное равновесие, уравнение Вант-Гоффа 113
Криоскопический и эбулиоскопический эффекты 115
Уравнение Шредера, уравнение Ван-Лаара 117
Лекция 12. Двухкомпонентные системы. Законы Гиббса-Коновалова 119
Коллигативные свойства растворов 119
Параметры смешения для идеального раствора 119
Избыточные величины, регулярные и атермальные растворы 120
Двухкомпонентные фазовые диаграммы 121
Законы Гиббса-Коновалова, разделение с помощью перегонки 122
Диаграммы плавкости для двухкомпонентных систем 124
Расслаивание двухкомпонентных систем, принцип выпуклой оболочки 126
Лекция 13. Фазовое равновесие. Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса 129
Принципы фазового равновесия и построения фазовых диаграмм 129
Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса 132
Понятие парциальных мольных величин 133
Описание равновесия в химических реакциях 137
Лекция 14. Парциальные величины. Константы равновесия в гетерогенных реакциях 139
Парциальные мольные величины и среднемольные величины 139
Термодинамическое описание химической реакции и определение условий химического равновесия 140
Константы равновесия в гомогенных реакциях в растворах 142
Константы равновесия в гетерогенных реакциях 145
Практические константы и расчет состава реакционной смеси 147
Лекция 15. Адсорбция на границе газ-твердое тело. Модель Ленгмюра 149
Описание явления адсорбции 149
Адсорбция на границе газ-твердое тело, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, конкурентная адсорбция 150
Примеры усложнения модели Ленгмюра, графики изобары и изостеры адсорбции 154
Учет полиадсорбции. Вывод уравнения БЭТ 155
Измерение площади поверхности адсорбента 158

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 16. Третий закон термодинамики. Явления на границе фаз.....159

Закон действующих масс и его термодинамический вывод. Комментарий относительного равновесного давления газа в гетерогенной реакции с участием твердых фаз 159

Правило Нернста – начальная формулировка III закона термодинамики 160

Третий закон термодинамики в формулировке Планка 163

Экспериментально определимые термодинамические функции для индивидуальных химических веществ. 165

Явления на границе фаз. Понятия полной и избыточной абсорбции.....165

Вывод аналога уравнения Гиббса-Дюгема для поверхности раздела и выражение значения избыточной абсорбции 167

Лекция 17. Неравновесные процессы.....169

Введение в термодинамику неравновесных процессов.....170

Расчёт производства энтропии за счёт теплообмена 173

Расчёт производства энтропии за счёт химической реакции.....174

Расчёт производства энтропии за счёт диффузии 174

Понятие феноменологического коэффициента 175

Линейная связь между потоком и силой для теплообмена 176

Линейная связь между потоком и силой для химической реакции.....176

Линейная связь между потоком и силой для диффузии.....177

Одновременное производство энтропии за счёт нескольких процессов 178

Теорема Пригожина 178

Лекция 18. Необратимые процессы. Модель Больцмана.....180

Положение термодинамики необратимых процессов в учебных курсах по физической химии 180

Переход к статистической термодинамике.....180

Определение микро- и макросостояний в методе ячеек Больцмана 182

Вывод статистики Больцмана из условий равновесия в системе 183

Критика модели Больцмана и её альтернативы.....186

Определение микросостояния системы по Гиббсу 188

Лекция 19. Фазовое пространство Гиббса 190

Подробный разбор модели фазового пространства Гиббса 190

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Связь между объёмом фазового пространства и количеством микросостояний 193
Микроканонический ансамбль 194
Канонический ансамбль 195
Лекция 20. Канонический ансамбль. Формула Закура-Тетроде 200
Физическое обоснование модели канонического ансамбля 200
Различные энергетические составляющие суммы по состояниям 204
Расчёт поступательной суммы по состояниям системы 205
Формула Закура-Тетроде 208
Лекция 21. Распределение Максвелла. Распределение Больцмана 210
Вклад электронной составляющей в сумму по состояниям 212
μ – пространство и вывод распределения Максвелла 213
Распределение Больцмана – распределение по кинетическим энергиям в идеальном газе 217
Распределения по скоростям в случае одномерного движения 218
Определение энергии колебаний и расчет колебательной суммы по состояниям 219
Лекция 22. Колебательная и вращательная составляющие 220
Расчет вклада колебательного движения в молекулярную сумму по состояниям 221
Расчет вклада вращательного движения в молекулярную сумму по состояниям 224
Расчет ядерной суммы по состояниям, случай пара- и орто- водорода 226
Внутреннее вращение в молекулах 228
Лекция 23. Расчет констант равновесия. Закон равнораспределения 230
Ход расчета и формулы для основных термодинамических величин в системе невзаимодействующих частиц 230
Расчет безразмерной и рабочей констант равновесия 231
Закон равнораспределения и общий ход зависимости теплоемкости от температуры для идеальных газов 235
Обобщение пройденного материала статистической термодинамике 238
Теплоемкость атомного кристалла 239
Лекция 24. Теплоёмкость 240
Теория теплоёмкости Эйнштейна 241
Теория теплоёмкости Дебая 243
Современный подход к определению теплоёмкости кристаллов 245

Проблема определения теплоёмкости реального газа и жидкости 245
Клеточная модель жидкости.....246
Применение клеточной модели.....247
Лекция 25. Теории Эйнштейна и Дебая. Конфигурационный интеграл 250
Теории Эйнштейна и Дебая, клеточная модель жидкости.....250
Расчет конфигурационного интеграла для реального газа.....253
Связь параметров потенциала взаимодействия с параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса.....257

Лекция 1. Основные понятия, свойства системы

Краткая история физической химии

Формулировка Ломоносова (1752-53 годы): “Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положении и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях”.

Данная формулировка была дана примерно через 20 лет после смерти Ньютона (1642-1727), после того, как была изобретена механика и задолго до Лавуазье, который предложил первые химические формулы в 1786 году.

Рассмотрим Рис. 1. 1Рис. 1. 1. В данном курсе будет рассмотрено то, что находится в красном овале. В 1-ой части курса речь пойдёт о химической и статистической термодинамике, во второй части курса – о химической кинетике и электрохимии. Стрелки «туда-обратно» означают, что из разных областей химии поступают какие-либо задачи и проблемы, а в физической химии они решаются. Для решения задач химии внедряются теории, основанные на представлениях классической физики и квантовой механики, а также различные математические подходы. Вся математика, которая есть в химии, попадает в неё через физическую химию.

Рис. 1. 1 Место физической химии среди других наук.

Физическая химия и химическая физика: в чём различия? Примерно в 1930-ых годах в СССР под физической химией понимали классическую физику в химии, а приложения квантовой теории в химии называли химической физикой. На данный момент чёткого различия в этих понятиях нет.

В 1887 году Оствальд стал первым профессором кафедры физической химии в Лейпциге, позднее – редактором первого журнала по физической химии. С этого момента началось становление физической химии как самостоятельной дисциплины.

Одна из немногих теорий, которая построена дедуктивно (как геометрия), то есть от общего к частному. Обычно физические теории строятся наоборот: они базируются на каких-то экспериментальных данных, на основании которых и создаются

эмпирические модели. В термодинамике сформулированы некие великие аксиомы, используя их, будут доказаны теоремы, после чего пойдут уравнения, и с помощью последних будут обсуждаться какие-либо явления.

В химической термодинамике нет атомно-молекулярных представлений, поскольку для объяснения наблюдаемых явлений они не нужны. Поэтому до начала рассмотрения статистической термодинамики почти не будет упоминания о них.

Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика делит всю вселенную на две части: выбранная нами небольшая часть называется системой, всё остальное называется средой. Между системой и средой есть граница раздела. Например, вода в стакане: стакан можно включать в систему, а можно и не включать, понятно, что при этом получатся две различные системы. Человеческий организм – система, окружающая среда – всё остальное. Пример, который чаще всего будем использовать, – комната и наполняющий её газ. Мы знаем, что это смесь нескольких газов, но иногда для простоты будем считать, что это один газ, который называется воздухом.

В зависимости от свойств разделяющей поверхности выделяют следующие виды систем:

1. Изолированная система. Она полностью отсоединена от окружающей среды. Ни веществом, ни энергией, ни теплом обмениваться с окружающей средой не может. И, как правило, объём такой системы не изменяется;
2. Закрытая система. Не может обмениваться с окружающей средой веществом, а всем остальным может;
3. Адиабатически изолированная система. Не может обмениваться с окружающей средой теплом. Адиабатически изолированная система может и не быть закрытой, т.е. может обмениваться веществом.

Существует множество других систем и различных свойств разделяющей поверхности. Но эти три вида являются основными.

Система может быть гомогенной, т.е. однородной. Если рассмотреть комнату, наполненную газом, без парт, стенок, столов и др., то эта система будет явно однородна, поскольку в любой части этой системы в единице объёма находится одинаковое количество вещества (главное условие гомогенности). Жидкость обычно всегда гомогенна. Бывают и гетерогенные системы. В них есть граница раздела, и явно содержится две гомогенных части. Вернёмся к нашему примеру и включим в нашу комнату парты и стол. Тогда воздух представляет собой одну гомогенную часть, а деревянная мебель — другую также гомогенную часть, представляющая собой древесину. Значит, у нас есть гетерогенная система, состоящая из двух гомогенных частей.

Гомогенная часть гетерогенной системы называется фазой. Например, NaCl и вода над ним, в которой он частично растворен – это явно гетерогенная система. Она

состоит из двух гомогенных частей – двух фаз: первая фаза – твердый NaCl, вторая фаза — раствор NaCl в воде. Бывает, что система полностью гомогенна, тогда она состоит из одной фазы.

Компонент – составляющая часть системы. Компонентами системы могут быть химические соединения, атомы, электроны, отрицательно и положительно заряженные ионы, но какую-либо элементарную частицу, например, мезон не следует считать компонентом системы, поскольку в химических превращениях он никакой роли не играет. Понятие компонента в каком-то смысле совпадает с понятием независимой переменной в математике, т.е. количество компонентов в системе должно свободно меняться. Мы можем изменить количество одного компонента, не затрагивая количество других.

Попробуем определить компонентность системы. У нас есть гомогенная система, состоящая из одной газовой фазы, и в ней, присутствуют три газа: N_2, H_2, NH_3. Допустим, что не протекает реакция образования аммиака (например, при комнатной температуре и нормальном давлении). Тогда, в эту систему мы свободно можем добавлять аммиак, азот, водород и др. независимо от того, что происходит с другими газами. Значит, в этой системе 3 компонента.

Теперь поставим задачу иначе: у нас протекает реакция взаимодействия азота и водорода, и мы довели её до равновесия.

$$N_2 + 3\ H_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} 2\ NH_3$$

Концентрации и количества этих трёх газов связаны константой равновесия $K_C = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3}$. Тогда, свободно у нас могут меняться только количество двух из трех этих веществ, поскольку количество третьего вещества будет определяться константой равновесия. В этом случае в системе два компонента.

Теперь добавим ещё одно условие: весь азот и весь водород получаются только за счёт диссоциации аммиака. Тогда количество водорода всегда равно $n_{H_2} = 3n_{N_2}$. Значит, мы можем свободно менять лишь количество одного компонента в системе, следовательно, система однокомпонентная.

Правило: количество (независимых) компонентов – это количество химических веществ минус количество уравнений, которые связывают количество или концентрации этих веществ в системе.

Термодинамическая переменная (свойство, параметр) характеризует состояние системы. Термодинамическим параметром может быть давление, объём системы, температура, количество молей всех компонентов, входящих в систему. У системы есть состояния, характеризующиеся определенным набором параметров. Если система закрытая, то количества вещества не меняется. Давление, объём, число молей берутся из других наук: объём из геометрии или из молекулярной физики, аналогично в случае

давления и числа молей. А с точки зрения аксиоматики понятие температуры вводится в химической термодинамике.

Нулевой закон термодинамики, понятие температуры

Нулевой закон термодинамики вводит само понятие температуры. Это понятие связано с нашими представлениями о тепле и холоде. Бывают системы, про которые можно сказать, что они одинаково нагретые. На Рис. 1. 2 представлены системы 1 и 3. Они находятся в контакте. При этом контакте может происходить теплообмен, т.е. тепло может передвигаться (передаваться) из системы 1 в систему 3 или наоборот. Предположим, что теплообмен не происходит. В этом случае между системами 1 и 3 установилось термическое равновесие. Установим точно такой же контакт между системой 3 и 2, допустим, между этими системами также отсутствует теплообмен. Тогда мы говорим, что существует термодинамический параметр τ, называемый температурой, и в этом случае выполняется условие $\tau_1 = \tau_3;\ \tau_2 = \tau_3 \implies \tau_1 = \tau_2$ (свойство транзитивности).

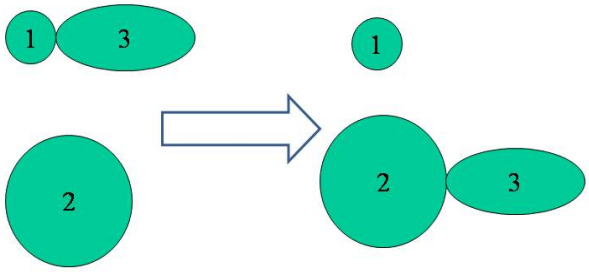


Рис. 1. 2 Транзитивность температуры.

Как количественно измерить данный параметр? Для этого существуют термометры, определенные шкалы температур: Фаренгейта, Цельсия, Реомюра и т.д. Нас будет интересовать так называемая абсолютная температура T. Рассмотрим следующий эксперимент: возьмём газ (практически любой, но достаточно разреженный, с давлением меньше 1 бар) и исследуем температурную зависимость объёма при постоянном давлении (Рис. 1. 3). Температура выражена в шкале Цельсия. Экспериментальный закон $V(t) = V_p^0(1 + \alpha t)$, где V_p^0 – объём газа при 0°C, α – константа. Экспериментально установлено, что α равна 1/273,15 °C^{-1}. Данный эксперимент проведен для разных газов, и все они подчиняются этому закону. При температуре -273,15°C, согласно формуле, объём равен нулю, значит, если опустить температуру ещё ниже, объём станет отрицательным, что невозможно. Таким образом, эта точка является предельно низкой достижимой температурой в природе. Поэтому Кельвин предположил, что именно -273,15°C нужно принять за абсолютный ноль. При изменении давления в эксперименте изменится V_p^0, а α останется той же самой, и экспериментальная прямая будет пересекать ось абсцисс также в точке -273,15°C. Теперь возьмём газ и измерим его объём при разных температурах, получим термометр.

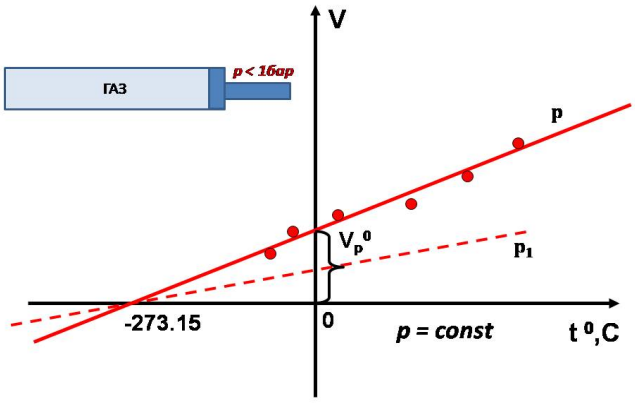


Рис. 1. 3 Зависимость объёма разреженного газа от температуры при постоянном давлении.

Все термодинамические параметры делятся на две группы: интенсивные и экстенсивные. Объём, количество вещества – экстенсивные параметры, температура и давление – интенсивные. Рассмотрим две системы, имеющие одинаковый состав с одинаковыми значениями давления и температуры, но различными объёмами. Если соединить эти две системы в одну, то температура и давление останутся такими же, какими они были ранее, а объём увеличится и станет равным сумме объёмов первоначальных систем. При различных исходных интенсивных параметрах такого эффекта добиться нельзя. Рассмотрим следующий пример. У нас есть система с заданными интенсивными и экстенсивными параметрами. Увеличим одновременно все экстенсивные параметры в одинаковое количество раз. При этом интенсивные параметры не изменятся.

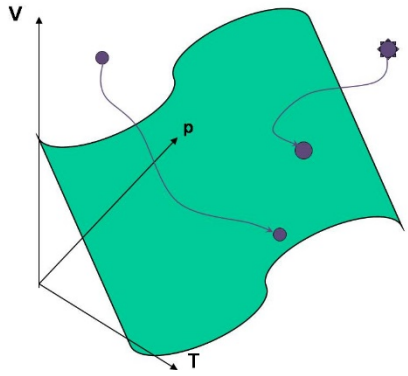


Рис. 1. 4 Пространство состояний.

На Рис. 1. 4 представлено пространство состояний. Изображены все возможные состояния однокомпонентной системы с фиксированным количеством молей. Параметры p,V,T в таком случае могут меняться. Любая точка пространства будет соответствовать какому-то состоянию этой системы. Аксиома: если систему, находящуюся в некотором состоянии, изолировать от окружающей среды, то она самопроизвольно начнёт переходить из одного состояния в другое, пока не достигнет какого-то определённого, из которого самопроизвольно уже выйти не сможет и будет

находиться в нём бесконечно долго. Такое состояние называется равновесием данной системы. Если начать движение из другой точки нашей системы, равновесие наступит в другом состоянии равновесия. Все состояния равновесия образуют в этом пространстве поверхность равновесия для данной системы.

Разберёмся, что представляет собой поверхность равновесия для нашей комнаты. Будем считать, что количество воздуха и объём постоянны, а температура и давление могут меняться, образуя разные состояния системы, все из которых будут состояниями равновесия для данной системы. То есть состояний равновесия много.

А что такое неравновесные состояния? Всё, что расположено не на зеленой поверхности. Самый очевидный пример – разная температура в разных частях системы. В некоторых состояниях системы нет чётко определённого интенсивного параметра, в таком случае придётся брать несколько температур (например, в разных углах комнаты) и несколько давлений. Но для описания равновесного состояния системы хватит параметров T, p, V, n_1, …, n_j. В обычной химии мы либо уже находимся на зелёной поверхности, либо самопроизвольно движемся в сторону равновесия, которое скоро будет достигнуто. Уравнение, описывающее зелёную поверхность, называется уравнением состояния системы.

Уравнение состояния идеального газа, уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний

Вернёмся к однокомпонентной системе с постоянным числом молей компонента. Мы хотим записать уравнение состояния, описывающее в этой системе поверхность равновесия. Оно имеет вид $V = f(T, p, n_i = const)$. Если рассматривать систему с переменным числом молей компонента, то придётся работать уже в четырёхмерном пространстве. В общем случае объём будет функцией T, p и многих чисел молей (если в нашей системе будет много компонентов). Если компоненты будут представлять собой заряженные частицы, то на объём может влиять электрическое поле, а если будут обладать магнитным моментом - магнитное поле. Но мы ограничимся набором переменных T, p, n_i. Традиционно в роли функции выступает объём, но его можно заменить, например, на давление (то есть выбор условный). Уравнение $V = f(T, p, n_i)$ называется термическим уравнением состояния. Мы будем описывать гомогенную систему (газ, жидкость, жидкий раствор, твёрдый раствор).

$$V = \frac{nRT}{p} \tag{1.1}$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона (1.1) работает для равновесной поверхности однокомпонентного газа. Для нас в термодинамике это экспериментальное эмпирическое уравнение. Многие газы на практике ему подчиняются (практически все, если давление не очень высокое (меньше 1 бара)).

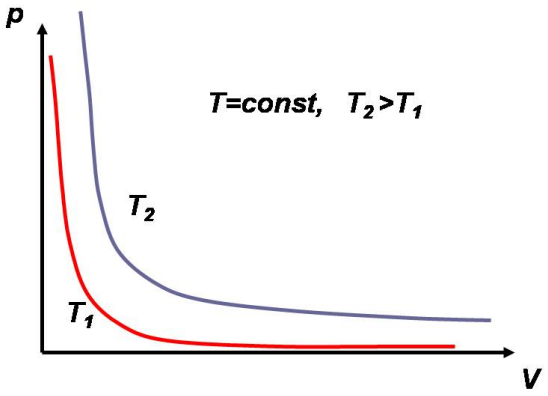


Рис. 1. 5 Изотерма идеального газа.

Рассмотрим изотерму идеального газа Рис. 1. 5. Число молей постоянно и равно 1. Запишем уравнение состояния в дифференциальной форме.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \tag{1.2}$$

В случае идеального газа можно посчитать частные производные $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p}$. Если на рисунке изобразить много изотерм, вместе они образуют равновесную поверхность. Идеальный газ никогда не конденсируется, что не соответствует поведению реального газа в природе. Частная производная давления по объёму при T=const никогда не обращается в ноль, это значит, что на графике нет экстремумов $\left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \neq 0\right)$, также нет и точек перегиба $\left(\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \neq 0\right)$.

Допустим, в эксперименте мы увеличим давление, и наш газ перестанет подчиняться уравнению состояния идеального газа. Описать этот эксперимент можно с помощью нового уравнения состояния, например, с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{1.3}$$

В этом уравнении появляются две константы: a и b – это индивидуальные константы для конкретного газа, определяющиеся экспериментально. Теоретическая кривая, соответствующая уравнению Ван-дер-Ваальса изображена на Рис. 1. 6 слева. Правее точки 2 объём очень большой, поэтому уравнение переходит в уравнение для идеального газа. Левее точки 1 объём практически не зависит от давления, следовательно, это жидкость. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса в отличие от уравнения Менделеева-Клапейрона претендует на описание свойств двух фаз. Между точками 1 и 2 наблюдается два экстремума (максимум 4 и минимум 3), между которыми есть точка перегиба 5. Не всё, что предсказывает уравнение, в природе реализуется. Так, участка от точки 3 до точки 4 в природе не наблюдается, поскольку давление не может расти с увеличением объёма. Участок между точками 2 и 4 описывает переохлажденный

пар, которому при данной температуре пора превратиться в жидкость, а участок между точками 1 и 3 описывает перегретую жидкость, которой пора превратиться в пар, но она по каким-то причинам в пар не превращается. Пока что забудем об участке изотермы между точками 1 и 2 и будем считать, что точки 1 и 2 соединены линией. Тогда объём в точке 1 соответствует объёму жидкости, а в точке 2 – объёму пара в момент, когда пар насыщен (равновесие между жидкостью и паром). Точки 1 и 2 выбираются таким образом, чтобы площади фигур, ограниченных контурами 135 и 542 были равны (построение Максвелла).

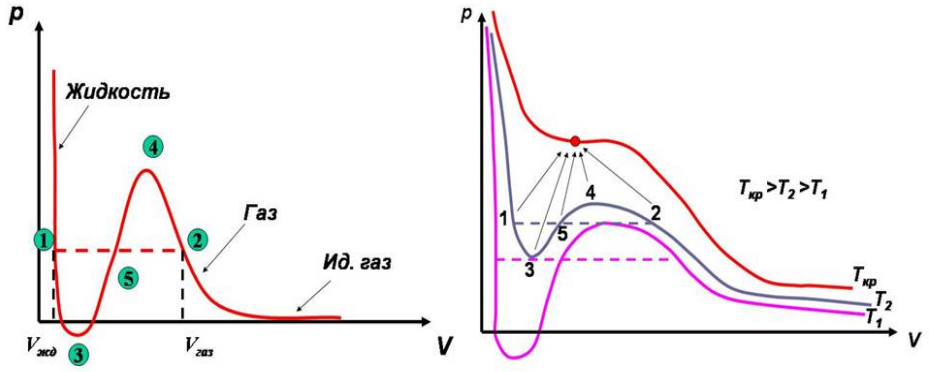


Рис. 1. 6 Изотерма для газа Ван-дер-Ваальса (слева), изменение формы изотермы при повышении температуры (справа).

С ростом температуры системы точки 1,3,5,4,2 начинают сближаться (Рис. 1. 6 справа), и при некоторой температуре они собираются в одну точку (красная кривая). Эта температура называется критической для данного вещества. В точке перегиба при критической температуре образуется закритический флюид. Начиная с критической температуры и выше, нельзя превратить пар в жидкость и наоборот. Вместо двух фаз образуется одна – закритическая. Изотерма при критической температуре называется критической изотермой, а точка перегиба на ней называется критической точкой. В критической точке объёмы жидкости и равновесного с ней пара совпадают и выполняются соотношения:

$$p_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)} - \frac{a}{V_{\text{кр}}^2}; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \qquad (1.4)$$

Таблица 1. 1 Константы уравнения Ван-дер-Ваальса для разных газов.

Газ	$a, \frac{\text{м}^6 \times \text{бар}}{\text{моль}^2}$	$b, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$
N_2	$1.3*10^{-6}$	$3.9*10^{-5}$
C_6H_6	$18*10^{-6}$	$115*10^{-5}$

Константа b в уравнении Ван-дер-Ваальса для бензола больше чем для азота, поскольку она характеризует суммарный собственный объём молекул. Константа a

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

описывает взаимодействие между молекулами в газе (в идеальном газе a=0). Видно, что молекулы бензола взаимодействуют лучше, чем молекулы азота.

Таблица 1. 2 Критические параметры для разных газов.

Вещество	T, K	p, бар	V, $см^3моль^{-1}$
H_2O	647.4	218	55.3
O_2	154.8	50.1	78
CO_2	304.2	72.7	94

Кислород при н. у. является закритическим флюидом, следовательно, при комнатной температуре превратить его в жидкость нельзя ни при каком давлении. Что представляет собой закритический флюид? Это что-то промежуточное между газом и жидкостью. Рассмотрим объёмы закритического флюида (55.3 $см^3моль^{-1}$), жидкости (18 $см^3моль^{-1}$) и газа ($22.4*10^3$ $см^3моль^{-1}$) для воды. В данном случае это агрегатное состояние больше похоже на жидкость по некоторым свойствам. С другой стороны, если говорить о вязкости (не термодинамический параметр), то закритический флюид скорее похож на газ. Это свойство широко применяют на практике. На Рис. 1. 7 слева красным цветом изображена закритическая изотерма, черным – критическая изотерма для воды. Диэлектрическая проницаемость закритической фазы при высоком давлении равна 30, при низком – 2. Диэлектрическая проницаемость жидкой воды при комнатной температуре около 70, поэтому вода является хорошим растворителем для полярных веществ. В закритическом флюиде, меняя давление, можно изменять диэлектрическую проницаемость, т.е. свойства растворителя. При низких давлениях закритическая вода будет легко растворять органические соединения. Закритические флюиды воды и CO_2 широко используются для экстракции. Например, CO_2 используют для экстракции кофеина из кофейных зерен.

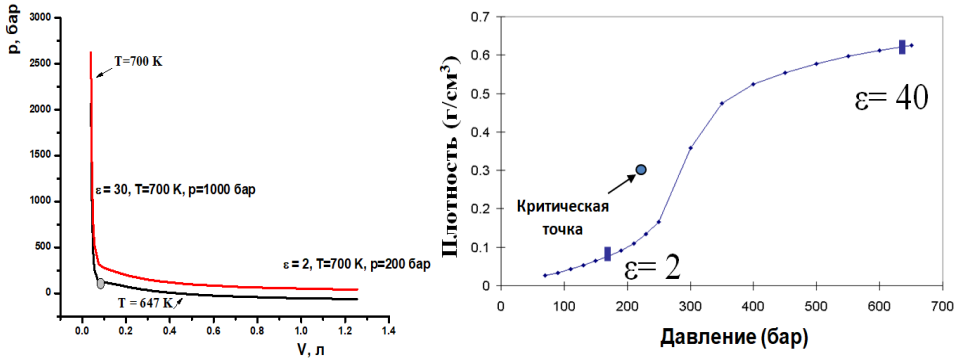


Рис. 1. 7 Критическая и закритическая изотермы воды (слева). Зависимость плотности H_2O от давления при T=673 K, $T_{крит}$= 647 K (справа).

На Рис. 1. 7 справа показана зависимость плотности воды от давления при температуре сильно выше критической. Видно, что можно изменять плотность закритической фазы, меняя давление. Для жидкости этого сделать нельзя.

Преимущества закритического флюида как растворителя:

1. Высокая скорость растворения (низкая вязкость);
2. Селективность. Возможность регулировать полярность;
3. Растворитель легко удалить после экстракции, снизив давление и температуру;
4. «Зеленые» растворители, не наносящие урон окружающей среде.

Вернёмся к уравнению Ван-дер-Ваальса. В критической точке справедливы соотношения (1.4). В уравнении Ван-дер-Ваальса есть три константы (a, b, R). Значит, мы можем решить три уравнения с тремя неизвестными и выразить a, b, R через координаты критической точки ($T_{кр}$, $p_{кр}$, $V_{кр}$). После этого можно ввести новые переменные: относительную температуру ($\tau = \frac{T}{T_{кр}}$), относительное давление ($\pi = \frac{p}{p_{кр}}$), относительный объём ($\varphi = \frac{V}{V_{кр}}$). Так, от уравнения Ван-дер-Ваальса в обычной форме мы переходим к приведённому уравнению Ван-дер-Ваальса.

$$\pi = \frac{8\tau}{(3\varphi - 1)} - \frac{3}{\varphi^2} \qquad (1.5)$$

Индивидуальных констант в приведенном уравнении нет, а значит, уравнение работает для всех газов, подчиняющихся закону Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний: если у двух газов, подчиняющихся трёхпараметрическому уравнению состояния одинаковые приведённые температура и приведённый объём, то у них будет одинаковое приведённое давление.

Для твёрдых тел лучше использовать дифференциальную форму уравнения состояния (1.2). Для них нет «хороших» интегральных уравнений состояния. Значение частных производных определяется экспериментально. Можно предположить, что объём не зависит от температуры и давления (при небольших давлениях и температурах), тогда частные производные равны нулю. Для металлов зависимость от давления появляется, когда оно будет порядка 10000 бар. В остальных случаях считаем, что $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$. Частная производная $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ называется коэффициентом термического расширения или термического сжатия. Его можно определить экспериментально. Тогда изменение объёма равно $\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$, т.е. получим интегральную форму уравнения состояния. В первом приближении частную производную можно взять как константу в данном интервале температур. При более точных расчетах её необходимо измерить при разных температурах, подставить под интеграл и рассчитать его.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 2. Теплота и работа. Первый закон термодинамики

Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел.

Для закрытой системы, где установилось равновесие, мы можем записать: $V = f(T, p, n_i)$. Эта функция называется уравнением состояния. Для газов это может быть простая функция, например, уравнение Менделеева-Клапейрона. Для твёрдых веществ или жидкостей уравнения намного сложнее. Наиболее удобно использовать дифференциальную форму (1.2), которую в дальнейшем можно проинтегрировать. Частные производные $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, стоящие под знаком интеграла можно определить только из эксперимента, они являются функциями температуры и давления. Значения этих производных для разных веществ табулированы. В литературе обычно приводят не сами производные, а термические коэффициенты (α_v, α_p, k).

$$k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; \qquad \alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \qquad \alpha_p = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.1}$$

С увеличением давления объём уменьшается, то есть $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$. Поэтому, для того, чтобы коэффициент k был положительным, перед производной $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ставят минус. Чаще всего в литературе представлены постоянные величины термических коэффициентов.

Модель абсолютно твёрдого тела, в рамках которой объём не зависит от температуры и давления, неплохо работает в достаточно широком интервале температур и давлений. Наиболее точная модель учитывает зависимость объёма от давления.

Таблица 2. 1 Термические коэффициенты для разных веществ.

Вещество	$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ град$^{-1}$	$k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ бар$^{-1}$
H_2O	$2*10^{-4}$	$45.6*10^{-6}$
C, алмаз	$0.03*10^{-4}$	$0.7*10^{-6}$
Cu	$0.5*10^{-4}$	$3.4*10^{-6}$

Рассмотрим медь (Таблица 2. 1). При каком изменении давления можно ждать хоть каких-то изменений объёма? Выразим частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, через термический коэффициент k.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -kV \Rightarrow dlnV = -k\,dp \Rightarrow ln\frac{V(p_2)}{V(p_1)} = -\int_{p_1}^{p_2} k\,dp = -k(p_2 - p_1)$$

Из полученного выражения следует, что для ощутимого изменение объёма (4%) давление должно измениться как минимум на 10^4 бар. При небольших изменениях

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

давления (в обычной химии) этим вкладом можно пренебречь и считать, что объём не зависит от давления. В химии высоких давлений при работе в автоклавах этим пренебрегать нельзя.

Понятие давления газа понятно. Но что подразумевается под давлением твердых веществ и жидкостей? Это внешнее давление на поверхность твёрдого тела или жидкости. Его может оказывать газ, атмосфера вокруг, а может и пресс.

Теорема о соответственных состояниях и её трактовка в классической термодинамике. Вириальные уравнения.

Ранее мы рассматривали перевод уравнения Ван-дер-Ваальса (1.3) к приведённой форме. Возможен ли подобный переход для уравнения Бертло?

$$\left(p + \frac{a^*}{TV^2}\right)(V - b^*) = RT \tag{2.2}$$

Хорошее уравнение состояния газа должно удовлетворять трём условиям. Во-первых, при больших объёмах оно должно переходить в уравнение для идеальных газов. Во-вторых, уравнение должно предсказывать критическую точку, т.е. должна быть точка, отвечающая уравнению состояния, в которой частные производные $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ равны нулю. Третье условие – уравнение должно содержать три параметра, то есть возможен переход к приведённой форме. Уравнение Бертло удовлетворяет этим условиям, но приведённая форма для него будет выглядеть иначе, чем для уравнения Ван-дер-Ваальса. В конце нашего курса мы увидим, что, если перейти на молекулярный уровень и посмотреть, откуда эти уравнения берутся, то окажется, что в этом есть некоторый физический смысл.

Поведение газов можно описать с помощью вириального уравнения.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(2)}{V} + \frac{B(3)}{V^2} + \cdots \tag{2.3}$$

Коэффициенты B(2), B(3), …, B(n) называются вириальными коэффициентами. Они зависят от температуры. Чем больше коэффициентов, тем точнее можно описать изменение объёма как функцию других параметров. Если приравнять все коэффициенты к нулю, то получится уравнение Менделеева-Клапейрона. Если только B(2) не равен нулю, его можно связать с константами уравнения Ван-дер-Ваальса. Если добавлять следующие коэффициенты, то к приведённому уравнению уже перейти нельзя, но зато возможно получится более точная величина для объёма.

Первый закон термодинамики или первое начало термодинамики, теплота, работа и внутренняя энергия

Первая великая аксиома связывает три понятия (три величины) – энергию U, работу W (A) и теплоту Q.

Само понятие работа берётся из физики. Элементарная работа обозначается δW. Если сила F двигает пластинку с площадью S справа налево, и пройдено расстояние dx,

то совершённая работа описывается простым уравнением $\delta W = Fdx$. Преобразовав данное выражение, можно связать элементарную работу с давлением на поверхность и элементарным объёмом dV, который освободился, благодаря действию силы.

$$\delta W = Fdx = \frac{F}{S}Sdx = pdV \tag{2.4}$$

Теперь рассмотрим газ, помещенный в цилиндр (Рис. 2. 1 слева), у которого верхняя крышка (зеленая) может свободно двигаться без трения в обе стороны. Тогда, пользуясь (2.4), мы можем записать: $\delta W = -p_{\text{внеш}}dV$. В системе есть два давления внешнее (давит справа на зеленую площадку) и внутреннее давление (внутри цилиндра). По договорённости при расчёте работы всегда используют внешнее давление. Внутреннее давление никакой роли не играет. Также по договорённости ставится знак минус. Физически это означает, что, если мы будем сдавливать газ, то работа должна быть положительная, поскольку в этом случае объём газа будет уменьшаться ($dV < 0$). Работа расширения отрицательная. Саму работу (когда зелёная площадка значительно сдвинулась) можно посчитать, проинтегрировав выражение от начального до конечного объёма $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{внеш}}dV$. Внешнее давление может быть постоянным, тогда его можно вынести из-под знака интеграла, но в общем случае оно зависит от объёма.

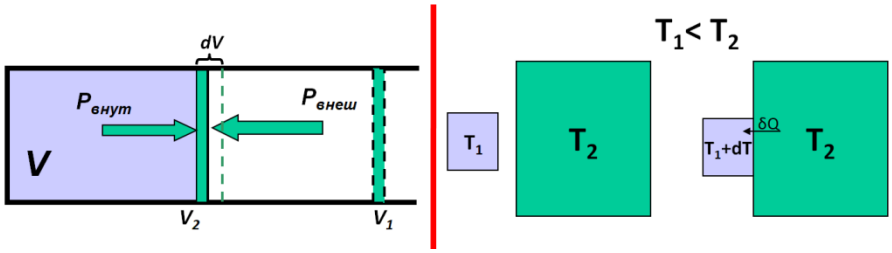


Рис. 2. 1 Работа расширения-сжатия (слева). Теплообмен (справа).

Работу расширения-сжатия можно представить как изменение экстенсивной величины (V), умноженной на соответствующую интенсивную величину ($p_{\text{внеш}}$). Есть и другие виды работы: работа по увеличению поверхности $\delta W = \sigma dS$, где σ – поверхностное натяжение, а dS – изменение площади поверхности. Можно представить электрическую работу как: $\delta W = Edp$, где p – поляризуемость вещества, а E – напряженность электрического поля. Структура всех этих выражений для работы остается одинаковой: произведение интенсивного параметра и изменения соответствующей экстенсивной величины, относящейся к системе. В общем случае в расчётах необходимо учитывать не только механическую работу, но и все остальные виды работы. Но в химических задачах ими, как правило, можно пренебречь. Когда это будет важно, мы их учтем.

Рассмотрим частные случай. Что если внутреннее давление равно внешнему? Тогда зелёная площадка должна быть неподвижна. Но всё-таки работа в этом случае может осуществиться. Это так называемая квазистатическая работа, и чаще всего мы с ней и будем сталкиваться. Для осуществления квазистатической работы сжатия

необходимо сделать внешнее давление на бесконечно малую величину больше, чем давление внутреннее. Зелёная площадка немного сдвинется. Давления выровняются за счёт повышения давления внутри цилиндра при сжатии газа. Затем нужно снова немного увеличить давление и так далее. Таким же образом поршень можно сдвинуть и в правую сторону. Тогда элементарная работа будет определяться выражением $\delta W = -pdV$. Индекс у давления пропадает, поскольку давление внутри и снаружи одинаковое.

Второе понятие для формулировки закона – теплота. Оно связано с нашими представлениями о тёплом и холодном. В прошлый раз мы говорили, что термодинамика постулирует существование интенсивной величины, называемой температурой, которую можно измерить с помощью термометра. Рассмотрим две системы (Рис. 2. 1 справа): одну с температурой T_1, вторую с температурой T_2. Соединим их, т.е. установим тепловой контакт. Температура в первой системе начнёт повышаться. Если температура первой системы повысилась на dT, то справа налево перетекло некоторое количество тепла, которое определяется с помощью формулы $\delta Q = cdT$, где c – теплоёмкость первой системы. Если нужно не элементарное, а полное тепло, тогда, как и в случае работы, это выражение нужно проинтегрировать и иметь в виду, что c может быть не постоянной величиной, а какой-либо функцией от температуры. Теплота и работа экспериментально измеряются в различных единицах измерения: теплота – в калориях, работа – в н·м.

Третья величина – энергия. U – это полная энергия системы, т.е. сумма кинетической энергии входящих в неё частиц, энергии взаимодействия этих частиц, энергии колебания, вращений и т.д., за исключением кинетической энергии движения системы как целого (поэтому и называется внутренней энергией).

Первый закон: элементарное изменение внутренней энергии равняется сумме элементарной работы и элементарного тепла. Для закрытой системы, которая не может обмениваться веществом с окружающей средой справедливо (2.5).

$$dU = \delta W + \delta Q \tag{2.5}$$

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta Z \tag{2.6}$$

$$dU = \delta Q - p_{\text{внеш}} dV \tag{2.7}$$

$$dU = \delta Q - pdV \tag{2.8}$$

Ещё более общее определение для открытой системы (2.6), где δZ – это изменение энергии за счет добавки или удаления вещества из системы.

В элементарную работу входят все виды работы: не только механическая работа расширения, но и электрическая, магнитная, работа по увеличению поверхности и др. Ограничиваем себя, оставляем только работу объёмного расширения нужную в химии. Тогда для закрытой системы справедливо уравнение (2.7). А для квазистатического случая уравнение принимает вид (2.8).

Эти 4 уравнения – аксиома, которая проверялась много раз экспериментально. Если будут проведены эксперименты, в которых не будут соблюдаться эти уравнения, тогда термодинамику нужно будет строить по-новому. Пока этого никто не сделал.

Первый закон говорит о том, что существует функция состояния, называемая внутренней энергией U, изменение которой определяется выражениями (2.5-2.8). Само понятие изменения внутренней энергии определяется первым законом. С точки зрения термодинамики изменение внутренней энергии — это то, что стоит в правой части выражения, поскольку правую часть выражения мы можем измерить.

Полное изменение внутренней энергии для закрытой системы, в которой совершается только не квазистатическая механическая работа расширения, можно рассчитать с помощью интегрирования $\Delta U_{2\leftarrow 1} = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 p_{\text{внеш}} dV$.

Заметим, что для обозначения бесконечно малого изменения разных функций мы используем разные знаки: d и δ. Символ d используют для обозначения полного дифференциала функции. При интегрировании полного дифференциала от какого-то начального до конечного состояния значение интеграла не зависит от пути перехода. При этом саму функцию называют функцией состояния. Первый закон постулирует, что внутренняя энергия – функция состояния. Поэтому изменение внутренней энергии записывают как dU. Интеграл перехода от одного состояния системы к другому состоянию системы $\int_1^2 dU$ не зависит от пути процесса.

Перед работой и теплотой стоят значки δ. Это означает, что и теплота, и работа являются функциями пути. Поэтому интегральная работа и теплота зависят от способа перехода из состояния 1 в состояние 2.

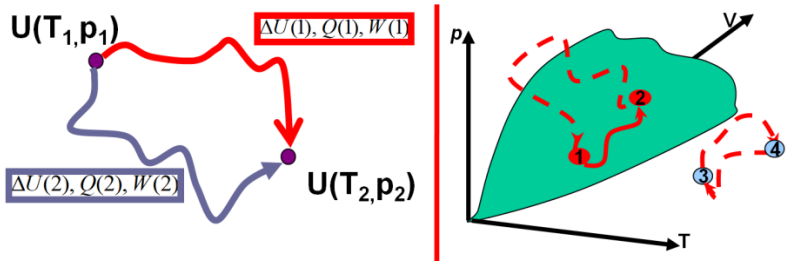


Рис. 2. 2 Функция состояния (слева). Пространство состояний (справа).

На Рис. 2. 2 слева изображена закрытая система, состояние которой описывается температурой и давлением. Мы определили два состояния системы. Из первого состояния (T_1p_1) во второе (T_2p_2) можно перейти по красному или синему пути. По обоим путям (и по любому другому пути) изменение внутренней энергии одинаковое и равно разнице значений в конечной и начальной точках т.е. $\Delta U(1) = \Delta U(2) = U(T_2p_2) - U(T_1p_1)$. Абсолютно неважно, как шла извилистая линия между двумя состояниями. В то же время мы ничего не можем сказать о соотношениях между теплотами и работами этих переходов. Они могут быть любыми. Но сумма их является функцией состояния $Q(1) + W(1) = Q(2) + W(2)$. Собственно, это и есть первый закон. Люди измеряли

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

сумму работы и теплоты при разных переходах и убеждались, что она одинаковая. И тогда было предложено назвать эту сумму изменением внутренней энергии и таким образом определить энергию в термодинамике. Хотя есть и другие определения.

Заметим, что первый закон не определяет абсолютного значения энергии. Всегда экспериментально определяется только разница. Мы совершаем работу, добавляем тепло, меняем энергию, т.е. определяем разницу. При этом определить абсолютное значение энергии мы не можем.

Создатели термодинамики стремились к тому, чтобы как можно компактнее сформулировать все свои аксиомы. Для того чтобы ввести понятие энергии и сформулировать первый закон нам потребовалось два начальных понятия: понятие теплота и понятие работа. А Каратеодори, один из первых аксиоматиков термодинамики, предложил пользоваться только понятием работа. Поскольку механическая работа очень чётко определена ещё Ньютоном. Давайте рассмотрим адиабатический переход из состояния 1 в состояние 2. Переход, при котором теплота не может поступать в систему и из системы изыматься (δQ=0). Тогда изменение внутренней энергии в точности совпадает с работой адиабатического процесса (есть один такой путь). Теперь рассмотрим произвольный путь, в котором совершается теплообмен и работа. Изменение энергии по произвольному пути равно изменению энергии по адиабатическому пути, поскольку изменение внутренней энергии от выбора пути не зависит. Тогда теплота второго процесса равна разнице между изменением энергии во втором процессе и работой второго процесса $Q(2) = \Delta U(2) - W(2) = W_{\text{адиаб}}(1) - W(2)$. Таким образом, пользуясь понятием адиабатической работы и определяя работу любого произвольного процесса, мы можем определить, как изменение энергии, так и внесенную в систему теплоту. Но существует ли для любых двух состояниях адиабатический переход? Это нужно доказывать отдельно и достаточно тяжело.

Первый закон — это закон сохранения энергии. Давайте рассмотрим изолированную систему. Система, которая ничем с окружающей средой обмениваться не может и имеет постоянный объём. Это означает, что в выражениях (2.5-2.8) правая часть равна 0, а значит и левая часть тоже равна 0. Энергия изолированной системы постоянна. Примером изолированной системы является наша вселенная. Во всяком случае, с точки зрения людей в 19 веке. Энергия вселенной постоянна – это одна из известных формулировок первого закона термодинамики.

Рассмотрим изолированную систему, в которой происходит реакция сгорания метана. При этом выделяется 900 кДж/моль. Как изменилась внутренняя энергия системы? Никак не изменилась. Поскольку не поступило тепло, и не совершилась работа. А что там внутри сгорело, никакого отношения к первому закону не имеет. И выделившаяся энергия была заключена в химических связях на молекулярном уровне, теперь она превратилась в тепловую энергию, но вся осталась в этой системе. Всегда нужно смотреть выделялось ли тепло, совершалась ли работа или забиралось ли из системы вещество. Если этого не происходило, то правые части (2.5-2.8) равны нулю, и

энергия системы не изменяется. Энергия изолированной системы постоянна. Это также одна из формулировок первого закона.

Эквивалентность теплоты и работы. Понятие теплоемкости.

Работа измеряется в н·м, а теплота в кал. Величины выражены в разных единицах измерения, а значит, складывать их нельзя. Важнейшим шагом в формулировке первого закона была знаменитая работа Джоуля. Он установил, что теплота и работа — это эквивалентные величины. Температуру воды в сосуде можно поднять за счёт тепла (просто прислонить к сосуду с водой что-то тёплое). Того же самого увеличения температуры можно достичь с помощью работы. Джоуль установил, что всегда теплота в 1 кал увеличивает температуру на ту же самую величину, что и 427 мн·м работы. Таким образом, было установлено соотношение между калориями и н·м и было доказано, что работа и теплота могут иметь одну и ту же размерность. С тех пор и то и другое стало измеряться в Джоулях в честь человека, показавшего их эквивалентность.

На Рис. 2. 2 справа изображено пространство состояний некоторой однокомпонентной закрытой системы. Точки в пространстве состояний – это состояния системы, которые характеризуются двумя величинами (T,p), а объём задается каким-то образом. Первое возможное изменение состояния: начальное и конечное состояние находятся на зелёной поверхности (поверхность равновесия), и сам процесс идёт по этой поверхности, тогда выполняется уравнение (2.8). Представим другой вариант: начальное и конечное состояние находятся на поверхности равновесия, а сам процесс идёт по красной пунктирной линии, т.е. систему выбивает из состояния равновесия. В этом случае первый закон тоже работает, поскольку изменение энергии не зависит от пути следования. Тогда, если нет других видов работы, мы переходим к уравнению (2.7). Оно в химии используется очень часто. Наконец тяжелый вариант: если состояния находятся не на поверхности равновесия (точки 3 и 4). И в этом случае первый закон работает. Первый закон работает абсолютно в любом варианте. С точки зрения первого закона возможен переход из 1 в 2 и из 2 в 1. Никаких ограничений нет. Направление перехода любое. Тогда, если мы из точки 1 пойдем сначала по сплошной красной кривой до точки 2 и вернёмся по пунктирной красной кривой до точки 1, то по определению конечное и начальное состояния будут одинаковы одинаковые. Изменение внутренней энергии равно нулю, т.е. интеграл по замкнутому контуру $\oint dU = 0$; $\Delta U(1 \to 2) = -\Delta U(2 \to 1)$. Что будет происходить при этом с теплотами и работами? При замкнутом цикле сумма работы и теплоты также равна нулю. Но работа и теплота по отдельности могут быть любыми.

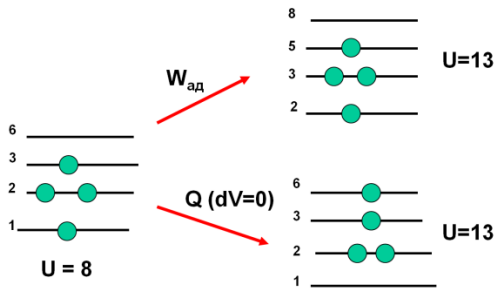


Рис. 2. 3 Изменение внутренней энергии за счет теплообмена и работы.

В чем разница между двумя способами изменения энергии: за счет работы и за счет теплоты? Переместимся на молекулярный уровень. Слева – исходная система, палочки – уровни энергии. Знаем, что энергия квантуется, есть уровни энергии частиц в системе, частицы занимают эти уровни, и в простейшем варианте сумма энергии частиц равна энергии системы. Если цифры слева соответствуют энергиям уровней, то можно посчитать общую энергию системы: 2*2+3+1=8. Мы меняем энергию отдельно за счет работы и за счет тепла. Причем мы делаем это таким образом, чтобы и в том и в другом случае конечная энергия была равна 13. Когда производим адиабатическую работу (тепла нет), то меняем положение уровней, а распределение частиц по уровням остаётся прежним. При изменении энергии за счёт тепла, видим, что уровни остаются на своих местах, но изменяется расположение отдельных частиц. Разница очень значительна. Это можно показать для идеального газа, но для более сложных систем уже проблематично. Тем не менее, в этом заключается физическая разница теплоты и работы.

Перейдём к практическим вопросам, которые нам будут необходимы для рассмотрения химических задач. Начиная с этого момента, мы будем в основном работать с формулой (2.8), т.е. будем рассматривать квазистатические процессы. Рассмотрим квазистатический процесс в идеальных газах (внешнее давление равно внутреннему). Система закрытая, нет никаких других видов работы кроме работы расширения. Ранее мы бегло ввели понятие теплоемкости: $c = \frac{\delta Q}{dT}$. Оно неправильное потому, что теплота — это функция пути. Если нам нужно поднять температуру на какое-то количество градусов, то в зависимости от способа подачи тепла в систему, его потребуется разное количество для одинакового увеличения температуры. Сформулируем более точно понятие теплоёмкости. Обычно это делается следующим образом:

$$c_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{2.9}$$

У теплоёмкости ставится индекс x – это некоторая величина, некоторый термодинамический параметр, который остаётся постоянным в тот момент, когда подаётся тепло. Для нас более актуальны два случая: когда x = V или p. Это будут соответственно теплоемкость при постоянном объёме (c_V) системы и теплоемкость при постоянном давлении (c_p).

Найдем выражение для теплоемкости c_V. Запишем полный дифференциал внутренней энергии как функции T и V: $dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Предполагаем, что это непрерывная функция, и тогда такое разложение возможно. Внутреннюю энергию также можно представить как функцию, например, T и p. Выразим изменение теплоты из уравнения (2.8) и подставим туда выражение для dU.

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV \tag{2.10}$$

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.11}$$

Дальше дифференцируем выражение (2.10), чтобы получить теплоемкость при постоянном объёме. Второе слагаемое в правой части равно нулю $\left(\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = 0\right)$. Тогда получаем соотношение, которое работает всегда для всех систем $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = c_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.12}$$

Аналогично найдем теплоемкость c_p. В этом случае второе слагаемое справа не равно нулю. Также можно найти теплоемкость, если будет постоянным не давление или объём, а, например, произведение объёма и давления

Теперь будем считать, что это никакая-то неизвестная система, а идеальный газ. Для первого соотношения ничего не меняется, а для второго кое-что изменится. А именно, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объёма (будет доказано позже), поэтому производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ равна нулю. В идеальном газе частицы - точки (не молекулы). При сближении или наоборот отдалении частиц взаимодействия между ними не будут, и энергия системы не будет изменяться. Также мы можем посчитать частную производную $\left(\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}\right)$ для идеального газа. В результате получаем формулу, которую будем часто использовать: $c_p = c_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_V + R$.

Расчет теплот и работ для различных процессов над идеальным газом.

Применим первый закон термодинамики к процессам в идеальном газе. Рассмотрим Рис. 2. 4, на котором изображена изотерма идеального газа (черная линия). Также на рисунке изображён изобарический переход (1→3) и изохорный переход (3→2).

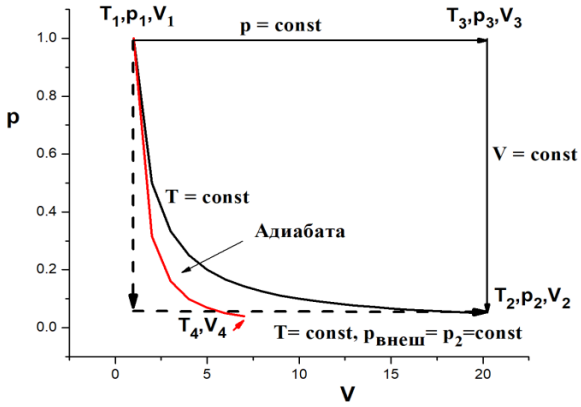


Рис. 2. 4 Процессы в идеальном газе.

Рассмотрим изотермический процесс. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объёма $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Это означает, что переход по изотерме из 1 в 2 не должен сопровождаться изменением внутренней энергии $\Delta U = 0$. Тогда по первому закону теплота должна равняться работе со знаком минус. Про теплоту мы пока ничего не знаем, а работа — это работа расширения. Вместо p подставляем уравнение состояния идеального газа и интегрируем.

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RTln\frac{V_2}{V_1} \tag{2.13}$$

Рассмотрим изохорный процесс (3→2) ($V = const$). Постоянство объёма означает, что работа равна нулю ($W = 0$), и изменение ΔU равно теплоте. Посчитаем теплоту через теплоемкость c_V, которая постоянна для идеального газа.

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_3}^{T_2} c_V dT = c_V(T_2 - T_3) \tag{2.14}$$

Теперь при постоянном давлении. Теплоту распишем через теплоёмкость. Интегрируем выражение (2.8), учитывая, что c_p и p постоянны.

$$\Delta U = c_p(T_3 - T_1) - p(V_3 - V_1) \tag{2.15}$$

Лекция 3. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса. Закон Кирхгофа

Первый закон термодинамики и варианты его формулировки

На прошлой лекции был рассмотрен первый закон термодинамики и были даны несколько его формулировок (2.5-2.8). В общем случае при работе с первым законом нужно учитывать все виды работы. Мы в наших выводах ограничивались только работой по расширению-сжатию газа, считая, что другие виды работы не совершаются. Однако при расширении системы должна увеличиваться её поверхность. А значит, есть работа по ее увеличению σdS. Но эта работа по величине значительно меньше, чем объёмная работа, и учитывать ее необходимо только, когда мы переходим на уровень расстояний порядка 10^{-6} м. Поэтому тяжело работать с наносистемами. В них появляются некоторые сложности с первым законом. Пока размер системы больше чем 10^{-6} м выражение (2.7) записать можно. В старых книгах можно увидеть запись выражений (2.5, 2.6), в которых перед работой стоит знак минус. Это значит, что люди в определении работы не ставят минус ($\delta W = pdV$). На уровне уравнений (2.7, 2.8) всё одинаково. Это просто две конвенции, старая и новая.

Внутренняя энергия — это функция состояния, ее изменение не зависит от пути протекания процесса. Если внутренняя энергия — это хорошая непрерывная функция, например, температуры и объёма, то тогда её можно записать выражением $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. dU – полный дифференциал, поэтому выполняется $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$.

Первый закон не позволяет нам определить абсолютное значение внутренней энергии системы. Допустим, мы хотим узнать внутреннюю энергию куска меди. Проинтегрировав уравнение (2.5), мы можем узнать, как меняется внутренняя энергия меди ($\Delta U_{2\leftarrow 1} = \int_1^2 dU = U(2) - U(1)$). Но для того чтобы получить абсолютное значение, например, в состоянии 2, нам нужно чтобы состояние 1 имело нулевую энергию. А таких состояний в природе нет. Поэтому мы все время остаемся на уровне разницы энергии и с абсолютными значениями не работаем.

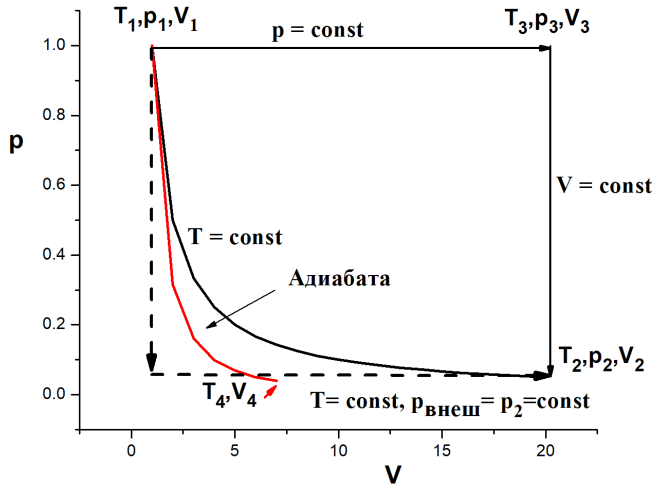


Рис. 3. 1 Процессы в идеальном газе.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Ранее мы обсуждали разные процессы в одноатомном идеальном газе (Рис. 3. 1), например, неоне или гелии. Мы обсудили изотермическое расширение (1→2). И из точки 1 в точку 2 мы пришли другим путем: сначала при постоянном давлении расширили газ, а потом давление уменьшили при постоянном объёме. В каждом случае посчитали изменение внутренней энергии, выделившееся тепло и совершенную работу. Мы считаем, что все процессы происходят квазистатически. Теперь посмотрим, что у нас получилось (Таблица 3. 1).

Таблица 3. 1 Изменение внутренней энергии, теплота и работа в различных процессах для идеального газа.

Процесс	*W*	*Q*	ΔU
$T=T_1=T_2=$ const	$-RT\ln(V_2/V_1)$	$RT\ln(V_2/V_1)$	0
$p=p_1=p_3=$ const	$-p(V_3-V_1)=-R(T_3-T_1)$	$c_p(T_3-T_1)$	$W+Q=c_V(T_3-T_1)$
$V=V_3=V_2=$ const	0	c_V	$c_V(T_2-T_3)$
Адиабата	$c_V(T_4-T_1)$	0	$c_V(T_4-T_1)$
$T=T_1=T_2=$ const, неравн.	$-p_{внеш}(V_2-V_1)$	$p_{внеш}(V_2-V_1)$	0

Мы перешли из точки 1 в точку 2 при T=const, при этом внутренняя энергия не изменилась. Это значит, что, если мы пойдем другим путем (1→3→2) и посчитаем полное изменение внутренней энергии, оно тоже должно равняться нулю потому, что внутренняя энергия является функцией состояния. Сложим значения ΔU этих переходов. Общее ΔU этих процессов равно нулю ($T_1=T_2$), что ещё раз подтверждает аксиому первого закона.

Можно вместо идеального газа взять газ Ван-дер-Ваальса и найти работу, теплоту и изменение внутренней энергии. Это делается аналогично, только в этом случае c_V и c_p не постоянные величины. Придется честно брать интеграл и откуда-то доставать зависимость теплоемкости от температуры. Когда мы будем считать работу под интеграл вместо давления нужно подставлять выражение из уравнения Ван-дер-Ваальса. Т.е. тот путь, которым мы ранее рассчитывали работу, теплоту и изменение внутренней энергии пройдет для любой системы, только возникнут некоторые математические трудности.

Адиабатический процесс на Рис. 3. 1 показан красной линией (процесс, при котором система не может обмениваться теплом с окружающей средой ($\delta Q = 0$)). Система окружена теплонепроницаемой перегородкой. Возвращаясь к выражению (2.5), мы видим, что всё изменение внутренней энергии связано с работой. Мы знаем, что теплоемкость определяется выражением $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, но для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры, а от объёма и давления не зависит. Поэтому мы можем записать полную производную $c_V = \frac{dU}{dT}$. Изменение внутренней энергии будет определяться выражением (3.1). Соответственно изменение внутренней энергии равно работе.

$$\Delta U = c_V(T_4 - T_1) = W \tag{3.1}$$

До сих пор мы работали только в квазистатическом приближении. Все время при наших подсчетах внешнее давление равнялось внутреннему, и поэтому для расчёта давления мы могли использовать уравнение Менделеева-Клапейрона, поскольку газ внутри идеальный. Теперь рассмотрим другой вариант, неквазистатический. Внутреннее давление не равно внешнему. Допустим внутреннее давление больше внешнего. Поршень двигается вправо (Рис. 2. 1 слева), при этом подсчет работы происходит по обычной формуле (2.7). Рассмотрим на Рис. 3. 1 изотермическое квазистатическое расширение. Начинаем с точки 1 и потихоньку толкаем поршень наружу, увеличиваем объём. Давление внутри сосуда должно уменьшаться. При этом снаружи каждую секунду немножечко уменьшаем внешнее давление, чтобы равенство давлений сохранялось. Такими мелкими шажками мы приходим в точку 2. А теперь другой вариант: сразу давление уменьшаем до p_2. Тогда вместо черной кривой изотермы из точки 1 в точку 2, у нас получился путь по пунктирной линии. Это не статический процесс. Он самопроизвольный. Если внутреннее давление больше внешнего поршень пойдет только вправо и не пойдет в сторону уменьшения объёма. Появляется направление процесса.

Работу в этом случае считаем по формуле $\delta W = -p_{\text{внеш}} dV$. Неважно, какое у нас внутреннее давление, внешнее давление в этом случае постоянно $p_{\text{внеш}} = p_2$. Внутренняя энергия не зависит от способа проведения нашего процесса, она зависит только от начального и конечного состояний. Начальное и конечное состояние в данном случае и в случае изотермы одинаковые. Тогда теплота должна компенсировать работу: $Q = -W = p_{\text{внеш}}\,(V_2 - V_1)$.

Применение первого закона для рассмотрения химических реакций

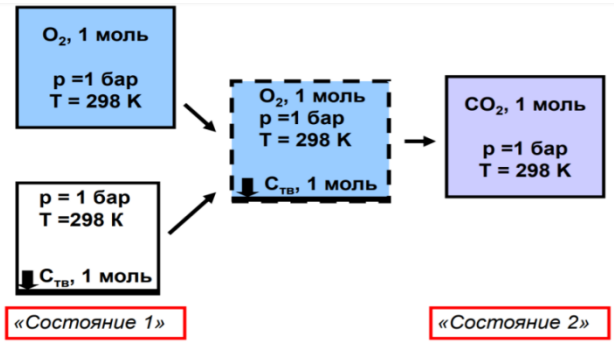


Рис. 3. 2 Сгорание графита в кислороде.

Попробуем применить первый закон к химическим процессам. Рассмотрим пример сгорания графита в кислороде с образованием углекислого газа (Рис. 3. 2). Мы хотим узнать изменение внутренней энергии в этой реакции при T=298K. За начальное состояние возьмем систему, которая состоит из реагентов нашей реакции. Тогда конечное состояние — система, которая целиком состоит из продукта. Система закрытая, извне никакого вещества не добавляем. Будем считать, что работа, которая здесь

производится – работа расширения и использовать уравнения (2.7, 2.8) В принципе температуры и давления могут быть любыми, но проще сказать, что начальные и конечные температуры и давления одинаковые. Очень часто в качестве температуры используют 298K, а в качестве давления – 1 бар. Если давление 1 бар в начале и в конце процесса, то изменение внутренней энергии называют стандартным и обозначается ΔU^o. Эта запись указывает на давление 1 бар и ничего не говорит о температуре. Стандартное изменение внутренней энергии можно определить при любой температуре. Если давление 1 бар и температура 298K, то можно сказать, что это изменение энергии в стандартных условиях ΔU^o_{298K}.

Что значит давление 1 бар для графита? Это означает давление 1 бар на поверхность твердого вещества. Может давить какой-нибудь инертный газ или поршень. Теперь поместим кислород и углерод в один ящик. Тогда у нас находится 1 моль графита, и на его поверхность давит сам кислород с давлением 1 бар. В результате мы получаем 1 моль углекислого газа. Изменение внутренней энергии в этом процессе и есть энергия химической реакции. Как её измерить? С помощью выражения (2.7), рассчитав теплоту и работу. Избавимся от работы. Пусть наш ящик не расширяется (объём постоянный). Тогда изменение внутренней энергии химической реакции равно просто выделенной теплоте $\Delta U^o_{298} = Q_V$. В этом случае теплота не зависит от пути процесса, не зависит от того, как мы проводим химическую реакцию. В общем случае теплота химической реакции может быть абсолютно любой вследствие того, что это не функция состояния. Но если объём постоянен, то получается иначе.

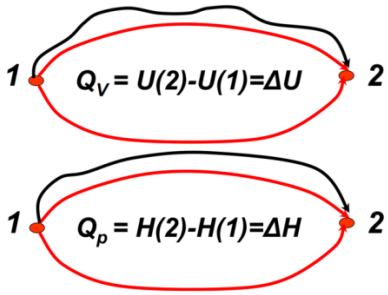


Рис. 3. 3 Теплота изохорного (сверху) и изобарного (снизу) процесса.

Рассмотрим химическую реакцию – переход из состояния 1 в 2 (Рис. 3. 3 сверху). Мы хотим измерить ΔU, измеряя теплоту. А объём ящика мы сохраняем постоянным. И тогда по какой бы линии (красной или черной) не шла система, изменение внутренней энергии будет одним и тем же. Красные линии — это, например, разные механизмы реакции, отсутствие или наличие катализатора. Скорости могут быть совершенно разные. Это неважно. Нам важно только сохранить постоянный объём. Температура в начала и в конце 298K, а в ходе реакции может быть любой. Может быть, что она будет разной в разных местах реагирующей системы. Нас не волнуют внутреннее и внешнее давление, они могут меняться. Главное только постоянство объёма. Это называется тепловой эффект при постоянном объёме.

Понятие энтальпии, закон Гесса

Есть более сложный вариант, когда мы работаем при постоянном давлении. Тут мы вводим новую функцию состояния, энтальпию H.

$$H = U + pV \tag{3.2}$$

Энтальпия является функцией состояния т.к. является суммой двух функций состояния. Вторые смешанные производные функции $\frac{\partial^2 pV}{\partial p \partial V} = \frac{\partial^2 pV}{\partial V \partial p}$ равны, следовательно, pV – функция состояния. Значит, энтальпия — функция состояния, и при любых условиях переход из состояния 1 в состояние 2 даст одинаковое изменение энтальпии (Рис. 3. 3 снизу). Мы можем записать изменение энтальпии, используя первый закон.

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp \tag{3.3}$$

При постоянном давлении теплота процессов равна изменению энтальпии $\Delta H^o_{298} = Q_p$. Возникает второй тепловой эффект Q_p и получается, что он тоже не зависит от пути процесса, поскольку равен изменению другой функции состояния (Рис. 3. 3 снизу). При этом внешнее давление на систему должно оставаться постоянным. То есть у нас не закрытый ящик, а движущийся поршень. В начальном состоянии давление внутреннее равняется давлению внешнему, поршень стоит. Началась реакция, температура и давление внутри меняется. Идет реакция поршень мечется в разные стороны. Мы следим только за тем, чтобы внешнее давление оставалось постоянным, и измеряем теплоту. Процесс идет. Всё успокоилось, образовался продукт, и давление над продуктом такое же, какое когда-то было над реагентом. Если мы правильно измерили теплоту этого процесса, то мы измерили изменение энтальпии нашей реакции. Закон Гесса: тепловые эффекты химических реакций Q_v и Q_p не зависят от способа проведения химической реакции (Рис. 3. 3).

На практике обычно измеряют теплоту при постоянном объёме, это проще. Берут цилиндр, сделанный из прочного материала, калориметрическую бомбу. Внутри этой бомбы при постоянном объёме происходит реакция. Мы только измеряем тепло, которое выходит наружу. Если мы его правильно померим, то получим изменение внутренней энергии.

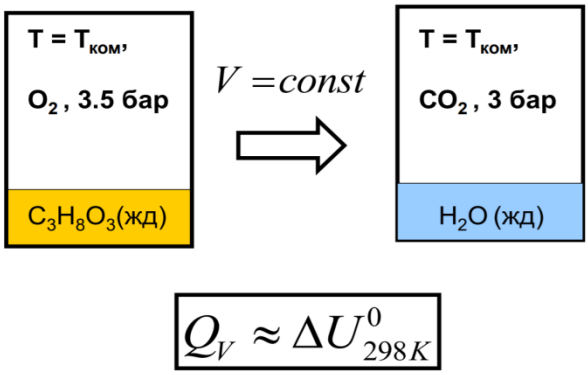
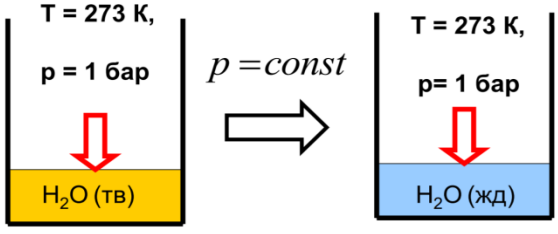


Рис. 3. 4 Сгорание глицерина при постоянном объёме.

Мы поняли, что можно охарактеризовать любую химическую реакцию изменением внутренней энергии ΔU химической реакции. Поняли, как экспериментально можно его определить. Рассмотрим пример (Рис. 3. 4): к глицерину добавляем кислород при постоянном объёме. Все сжигаем до CO_2 и воды. Определяем Q_v. Откуда происходят ошибки при калориметрических измерениях? Два главных источника ошибок. Потерю теплоты за счет плохого калориметра не учитываем, говорим, что калориметр хороший. Первая химическая причина – реагенты должны быть предельно чистыми. Если будет что-то лишнее, оно тоже сгорит. А откуда мы узнаем, сколько его было? Какой вклад в тепло внесло? Вторая понятная причина – вместо CO_2 образуется CO. Это называется недожиг, страшная проблема современной калориметрии. Необходимо сделать так, чтобы в относительно короткое время вещество сгорело до CO_2 и воды.

Почему на Рис. 3. 4 стоит знак приблизительно? Смотрим на реагенты. Если мы считаем ΔU^o, то реагенты должны быть под давлением 1 бар. В реакции взяли 3,5 бар кислорода для того, чтобы лучше горело. Это нарушение правил, поэтому у нас будет некоторая дополнительная величина. То же самое и в продуктах: должно было быть 1 бар, а тут по стехиометрии немного изменилось, но тоже больше – 3 бара. То есть мы должны внести в эту величину поправки. А именно мы должны взять внутреннюю энергию кислорода, узнать, как она зависит от давления при постоянной температуре, и проинтегрировать $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ от p=1 бар до p=3,5 бар. Причем эта производная, возможно, зависит от давления. У идеальных газов внутренняя энергия от давления не зависит, поэтому большинство калориметристов говорит, что эта поправка равна нулю. А если газ не идеальный при 3,5 бар, а, например, газ подчиняющийся уравнение Ван-дер-Ваальса, тогда поправку необходимо учесть. То же самое с $C_3H_8O_3$. Это жидкое вещество. Объём у жидких и твердых веществ практически не зависит от давления, пока давление не станет порядка 10 тысяч атмосфер. Точно так же и здесь: производная будет очень маленькой, но каждый химик должен помнить, что эта поправка существует. Хотя обычно ее никто не учитывает. И та величина, которую вы измерите, будет называться стандартной внутренней энергией, хотя это не совсем так.



$$Q_p = \Delta H^0_{273K}$$

Рис. 3. 5 Плавление воды.

Главное, чтобы были чистые реагенты, и чтобы продуктами действительно являлись CO_2 и вода. Как правило, в калориметрии измеряют Q_v. Но есть приборы, на которых измеряют Q_p. Такой метод называется дифференциально сканирующей калориметрией. Она годится только для твердофазных и жидкофазных реакций, то есть важно, чтобы не участвовали газы. Рассмотрим простейший пример (Рис. 3. 5). Это не химическая реакция, а фазовое превращение. Твердая вода при плавлении превращается жидкость. В чашечку кладем кусочек льда и сканируем температуру плавления. Измеряем теплоту, которая при этом поглотилась. Если пойдем в обратную сторону, она выделится. Давление в опыте постоянно, потому что всё открыто и на поверхность воды, и на поверхность льда давит атмосферное давление. Оно конечно постоянно, но в некоторых приборах еще его гарантируют специальным напуском. Получается стандартная энтальпия химического превращения.

С помощью Q_p можно измерить ΔH, а с помощью Q_v – ΔU. Как они связаны между собой? Пусть в нашей реакции участвуют только идеальные газы, например: $CO + ½O_2 = CO_2$. Используя определение энтальпии (3.2), запишем:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + (n_{\text{прод.}} - n_{\text{реаг.}})RT \qquad (3.4)$$

Мы применили закон Менделеева-Клапейрона. n – количество молей каждого участника реакции по стехиометрии. В данном случае $\Delta H = \Delta U - 1/2RT$. Если в нашей реакции есть твердые и жидкие вещества, то мы говорим, что у них pV очень маленькое, и его можно не учитывать. Мольный объём твердого вещества при стандартных условиях меньше на несколько порядков мольного объёма газа. Например, в реакции сгорания графита (Рис. 3. 2) пренебрегаем величиной pV для $C_{\text{тв}}$ и тогда $\Delta H = \Delta U$. Таким образом, формула (3.4) используется практически всюду. Здесь все участники реакции газы объявлены идеальными газами, для других газов будет по-другому. Всеми величинами pV твердых и жидких пренебрегаем. В задачах так оно всегда и будет, а на производстве будет не так. То есть в принципе надо учитывать всё, но в простейшем варианте можно ограничиться простыми формулами.

Проводим реакцию при постоянном объёме, измеряем Q_v, определяем ΔU. Потом мы ту же реакцию провели при постоянном давлении, измерили Q_p. Мы знаем, что она равняется ΔH химической реакции. Если идем по второму пути, то изменение внутренней энергии будет по-прежнему равно Q_v. Другое дело то, что мы не можем измерить Q_v в этом процессе. То есть ΔH и ΔU всегда постоянны по любому пути. Но для того, чтобы их измерить через теплоту для ΔU, надо идти при постоянном объёме, а для ΔH нужно идти при постоянном давлении. Это в сущности и есть закон Гесса.

Но этот закон известен ещё и в другом простом применении: от механизма реакции Q_v и Q_p не зависят. Рассмотрим рисунок (Рис. 3. 6). Путь 1 – это прямое сожжение N_2 с образованием 2 моля NO_2. Можно пойти другим путём через промежуточную стадию. Энтальпия и внутренняя энергия – функции состояния. Поэтому энтальпия реакции 1 должна равняться сумме энтальпий реакций 2 и 3. Для

этого закон Гесса не нужен, это просто определение. Но для работы с Q_p нужен уже закон Гесса. Если вы померили Q_p первой реакции, то она равна сумме Q_p для второй и третьей реакции. Это позволяет нам складывать реакции как уравнения в арифметике и соответственно складывать энтальпии. Например, в данном случае энтальпия второй реакции запишется как: $\Delta H(2) = \Delta H(1) - \Delta H(3)$

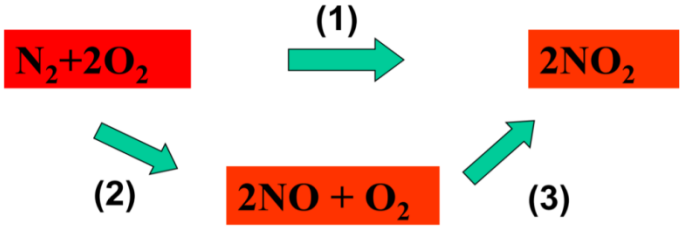


Рис. 3. 6 Разные пути образования NO_2.

В справочниках чаще дают ΔH, а не ΔU. Есть специальные названия у энтальпий. Например, энтальпия сгорания определяется (Таблица 3. 2), как правило, для органических веществ в реакциях сгорания до жидкой воды и газообразного CO_2. Энтальпии сгорания сильно отрицательные величины (сотни кДж/моль). Также есть энтальпия разрыва связи (в газовой фазе). Мы видим (Таблица 3. 2), что в последней реакции не только оторвался фтор, но и сами структуры молекул совершенно разные, однако, когда реакция записана вот таким образом, то она называется энтальпией разрыва связи. Это положительная величина, то есть нужно затратить энергию для того чтобы порвать связь. Если энтальпия отрицательна – это значит, что энергия выделилась.

Таблица 3. 2 Стандартные энтальпии разных процессов.

Реакция	$\Delta H_{r,}{}^{o}{}_{298K}$, кДж моль$^{-1}$
$3K(тв) + Al(тв) + 3F_2 = K_3AlF_6$ (тв)	-3347.0
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ (ж)	-890
$FeF_3 = FeF_2 + F$	367

Ещё есть энтальпия образования соединений. Внутренняя энергия образования соединений вводится аналогично. Химическое вещество нельзя охарактеризовать с помощью энергии, всегда измеряются разности энергий. Например, хотелось бы нам криолит (K_3AlF_6) охарактеризовать какой-то энергией. Этого сделать мы не можем. Нужно придумать какую-то разность. Люди придумали энтальпии образования. Это энтальпии реакции образования из некоторых специальных веществ, которые называются простыми. Эти простые вещества выбраны по договоренности. Это естественное состояние элементов, причём для каждого какое-то своё. Для калия – это твердый калий, для алюминия – твердые алюминий, а для фтора – идеальный газ F_2. Энтальпия образования K_3AlF_6 скачком меняется при температуре 337K, поскольку естественные состояния простых веществ могут измениться. Если калий расплавится, то реакцию образования уже нужно писать через жидкий калий. Это произойдет в точке

плавления. То же самое с алюминием. F_2 диссоциирует при высокой температуре. Это по договоренности не учитывается, при любой температуре нужно писать F_2. Хотя мы уже понимаем, что он давно диссоциировал, нужно всё пересчитать и сделать так, чтобы реально это была величина для F_2.

Таблица 3. 3 Энтальпии образования некоторых веществ.

Вещество	$\Delta H_{f,}{}^{o}{}_{298K}$, кДж моль$^{-1}$
H_2O (ж)	-286.0
C_6H_6 (ж)	49.0
$C_6H_{12}O_6$ (тв)	-1274

Положительное значение энтальпии образования не означает невыгодность процесса. Если мы возьмем графит и водород и превратим их в C_6H_6, то мы увидим, что тепло при этом не выделяется, а наоборот затрачивается (Таблица 3. 3), но это не значит, что реакция не идет. Рассмотрим реакцию для измерения энтальпии образования иона газообразного AlF_4^-. $Al\,(\text{тв}) + 2F_2 + \bar{e} \rightarrow AlF_4^-$. Электрон тоже является простым веществом. Электрон — это идеальный газ, состоящий из электронов. Нас не интересует, как это рассчитывается, нас интересует только определение. Напрямую энтальпии образования, как правило, измерить не удается. Теплоту образования CO_2 можно измерить: сжечь графит и получить CO_2. Но для более сложных соединений напрямую эту величину получить нельзя. Поэтому для них теплоты рассчитывают через другие реакции по закону Гесса.

$$\Delta H^o_{298K} = \sum \Delta H^o_{f,298K}\,(\text{прод.}) - \sum \Delta H^o_{f,298K}\,(\text{реаг.}) \tag{3.5}$$

Если расписать все энтальпии образования и сложить их, все простые вещества сократятся и получится то, что нужно.

Температурные зависимости энтальпий химической реакции, закон Кирхгоффа

Справедливы выражения $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V;\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T}\right)_p = c_p$. Отсюда возможность рассчитывать изменение внутренней энергии и энтальпии химических соединений при изменении температуры.

$$U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_V\,dT;\ H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p\,dT \tag{3.6}$$

c_V и c_p не обязательно равняются константе, нужно их честно измерить, никаких теоретических расчетов. На Рис. 3. 7 изображена характерная зависимость теплоемкости какого-то вещества от температуры. Красные кружочки – это точки, которые люди определили экспериментально. Линия – это аппроксимация. Для интегрирования нам нужна непрерывная функция, а у нас только точки, и то, как сделать аппроксимацию является большим вопросом. Один из вариантов, например, степенной ряд. Есть и другие

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

функции. Главное, что это делается по экспериментальным точкам, эмпирически. Разумно провести эту красную линию без эксперимента на сегодняшний день нельзя.

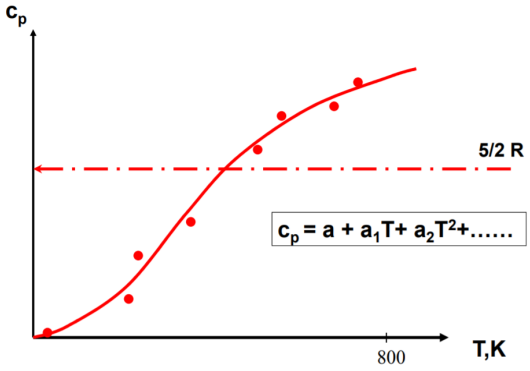


Рис. 3. 7 Зависимость теплоемкости от температуры.

Потом мы поймем, что действительно начинается теплоемкость от нуля. Если мы будем брать, например, T_1=0 K, то все равно мы не можем утверждать, что энтальпия при 0K равняется нулю. Выражение $H^o(T) - H^o(T = 0K) = \int_0^T c_p\, dT$ часто приводится в справочниках. Величины стандартные, значит, весь процесс был проведён при давлении 1 бар. Вернемся к примеру сгорания графита до CO_2. При переходе от температуры T_1 к T_2 изменение энтальпии этой реакции можно рассчитать по формуле:

$$\Delta H^o(T_2) - \Delta H^o(T_1) = \left(H^o_{CO_2}(T_2) - H^o_{CO_2}(T_1)\right) - \left(H^o_{O_2}(T_2) - H^o_{O_2}(T_1)\right) - \\ -\left(H^o_C(T_2) - H^o_C(T_1)\right) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p\, dT. \quad (3.7)$$

Где Δc_p зависит от температуры и равна $c_p(CO_2) - c_p(CO_2) - c_p(C)$. Соотношение (3.7) называется законом Кирхгофа. Закон Кирхгофа – это способ пересчета энтальпий химической реакции от одной температуры к другой. Для этого нужно просто проинтегрировать разницу теплоемкостей. Все теплоемкости больше нуля, но Δc_p может быть как положительным, так и отрицательным. Поэтому энтальпия химической реакции может расти и убывать с температурой, а также иметь максимумы и минимумы (Δc_p= 0). Все зависит от того, какой знак будет у разности теплоемкостей продуктов и теплоемкостей реагентов. Все теплоемкости умножаются на стехиометрические коэффициенты.

Лекция 4. Энтропия. Второй закон термодинамики

Использование первого закона в химии

В 1985 году группа специалистов (Крото, Смолли и Кёрл) сообщили о том, что обнаружена молекула C_{60} (фуллерен), спустя 10 лет эта группа получила Нобелевскую премию. Через 5 лет Вольфгант Ричмонд впервые синтезировал не отдельную молекулу C_{60}, а черный порошок реального химического вещества C_{60}. Это молекулярный кристалл, состоящий из мячеобразных больших молекул. Определим энтальпию образования этого соединения. По определению простым веществом для углерода является графит. Тогда энтальпия образования $\Delta H^o_{f,298}(C_{60})$ – это энтальпия реакции (I).

$$60C_{(тв)} \rightarrow C_{60(тв)}\ (I)$$

Энтальпия стандартная, что в данном случае означает, что на поверхность реагента и на поверхность продукта давит давления 1 бар. Стандартная величина может быть для любой температуры, в данном случае температура равна 298K. Индекс f – это специальное обозначение для энтальпии образования (formation). Не важно, каким образом, и при каких температурах и давлениях вы переводили реагент в продукт, поскольку энтальпия реакции является функцией состояния. Важно только правильно охарактеризовать начальное и конечное состояние системы. Измерить энтальпию этой реакции нам не удастся потому, что этот процесс напрямую не идет. Большинство калориметрических данных получаются через реакции сгорания, используя закон Гесса для реакций (I, II, III).

$$60C_{(тв)} + 60O_2 \rightarrow 60CO_2\ (II)$$

$$C_{60(тв)} + 60O_2 \rightarrow 60CO_2\ (III)$$

Из первого закона термодинамики следует, что изменение внутренней энергии не зависит от пути процесса $\Delta U^o_{298}(I) + \Delta U^o_{298}(III) = \Delta U^o_{298}(II)$. Изменение внутренней энергии может быть получено при любых температурах и давлениях, но в данном случае при T=298 K и p = 1 бар. Для того, чтобы рассчитать $\Delta U^o_{298}(I)$ нужно знать теплоты Q_v реакций сгорания графита и фуллерена. Для графита эту величину можно взять из литературы, а для C_{60} ее необходимо измерить, сжигая C_{60} в закрытом сосуде до CO_2. Проблемы, которые возникают в эксперименте – это недожиг (образование CO), недостаточная чистота реагента и долгое время сгорания. Преодолев эти проблемы и измерив Q_v, мы можем применить закон Гесса $Q_V(I) = Q_V(II) - Q_V(III)$. Рассчитанная теплота равна изменению внутренней энергии.

Теперь найдем энтальпию реакции III, учитывая, что количество газообразных веществ в ней не меняется.

$$\Delta H^o_{298}(III) \sim \Delta U^o_{298}(III) + (n-m)RT = \Delta U^o_{298}(III)$$

Где n – число газообразных молекул продуктов, а m– это число молей газообразных молекул реагентов. Эта формула не совсем правильная, т. к. разность между энтальпией и внутренней энергией включает также в себя и изменение pV

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

твердых и жидких участников реакции. В данном случае твердый участник реакции – твердый C_{60}. В этом случае в $pV(C_{60})$ входят давление в системе в конце реакции (1 бар) и мольный объём твердого C_{60} (то есть объём, занимаемый 1 молем вещества). В нашем случае $pV(C_{60})$ равно 43,6 Дж/моль. Величина ΔU составила -25944 кДж/моль. Поэтому поправку можно не учитывать, она очень мала. В результате была посчитана ΔH реакции III. Тогда энтальпия образования C_{60} твердого равна $2334\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.(4.1) Она положительная, это означает, что реакция эндотермическая.

$$\Delta H^o_{f,298}(\mathrm{C_{60}}) = \Delta H^o_{298}(II) - \Delta H^o_{298}(III) = 60 * \left(-393\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right) - \\ -\left(-25944\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right) = 2334\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \tag{4.1}$$

Пересчет энтальпии от одной температуры к другой. Закон Кирхгофа.

Энтальпия образования была измерена и отнесена к температуре 298 K. Узнаем, чему она будет равна при 1000 K. По закону Кирхгофа ее можно рассчитать по формуле (4.2), где Δc_p – это разница теплоемкостей участников реакции, она зависит от температуры $\left(\Delta c_p = c_p\left(C_{60(\text{тв})}\right) - 60c_p\left(C_{(\text{тв})}\right)\right)$.

$$\Delta H^o_{f,1000}(\mathrm{C_{60}}) = \Delta H^o_{f,298}(\mathrm{C_{60}}) + \int_{298}^{1000} \Delta c_p\, dT \tag{4.2}$$

Энтальпии реакций можно получить с помощью квантово-механического расчета. Для этого используют метод DFT (Density functional theory). Теория функционалов плотности – это один из методов числового решения уравнение Шрёдингера. Энтальпию таким способом точно можно посчитать только для газов. Для твердых и жидких веществ сделать это очень сложно. Сначала можно было считать только легкие элементы с малым количеством электронов, теперь считают уже и переходные элементы.

Понятие энтропии, второй закон термодинамики

Мы сформулировали первую аксиому и назвали ее первым законом термодинамики (2.5). Мы определили понятие энергия и поняли, что в нашей вселенной энергия сохраняется. Если в систему не добавляется и не забирается из системы тепло, а также не совершается какая-то работа, то внутреннюю энергии изменить нельзя. Второй важный вывод заключается в том, что теплота и работа эквивалентны. Оставалось два вопроса. Первый состоит в следующем. Элементарную работу можно записать как $\delta W = Xdx$. Под знаком дифференциала стоит экстенсивная величина $x(V, S \dots)$, относящаяся к системе. Дифференциал умножается на интенсивную величину относящиеся к окружающей среде $X(p_{\text{внеш}}, \sigma \dots)$. Интенсивные величины X иногда называют силами, а экстенсивные x – координатами. Тогда работа равна произведению силы на изменение координаты. Можно ли таким же образом представить малое количество теплоты δQ?

И второй фундаментальный вопрос. Допустим, у нас проходит процесс. Мы переходим из состояния 1 в состояние 2. С точки зрения первого закона разные переходы (1→2, 2→1) совершенно одинаковые. В первом переходе (1→2) изменение внутренней энергии равняется ΔU, тогда во втором (2→1) будет –ΔU, чтобы по кругу изменение было 0, поскольку это функция состояния. В природе происходит, по крайней мере, два вида процессов. Есть квазистатические процессы, например, расширение идеального газа против внешнего давления. И мы все время работали при условии, когда внутреннее и внешнее давления равны. Квазистатические процессы иначе называют обратимыми или равновесными. В каком смысле он обратим? По тому же пути можно вернуться обратно (по той же самой линии). Есть процессы, которые совершенно явно имеют определенное направление, они называются самопроизвольными. Если у нас давление внутри цилиндра больше внешнего давления, то поршень резко пойдёт в сторону расширения. Никогда при этом условии не будет сжатия.

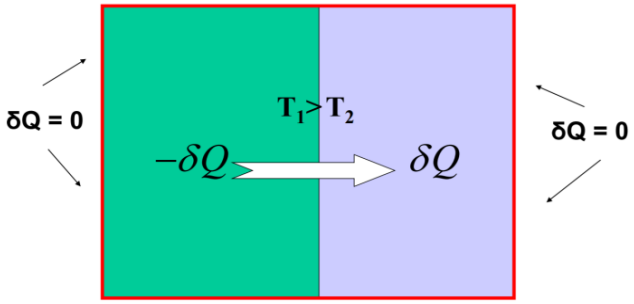


Рис. 4. 1 Перенос тепла от более нагретого к менее нагретому телу.

Другой пример, с которого и начался второй закон. Если есть горячее и холодное тело, вы их соединяете и измеряете температуру (Рис. 4. 1). После теплового контакта температура холодного тела начнет увеличиваться, температура горячего тела начнет уменьшаться, и никогда не может быть так, чтобы при таком контакте холодное еще больше охладилось, а горячее еще больше нагрелось. Этого в природе не наблюдается. Явно процессы в природе имеют какое-то направление, в то же время первый закон ничего про направление нам не говорит. С точки зрения первого закона все направления совершенно равноправны. Мы считали работу, теплоту и изменение внутренней энергии в некоторых процессах в идеальном газе. У нас получилась таблица (Таблица 3. 1). Сложим теплоты (Рис. 4. 2) при постоянном давлении (1→3) и при постоянном объёме (3→2): $Q = c_p(T_3 - T_1) + c_V(T_3 - T_2)$. Можно сразу перейти из 1 в 2 по изотерме: $Q = RTln\frac{V_2}{V_1}$. Согласно первому закону изменение внутренней энергии по первому пути (1→3→2) и по второму пути(1→2) одинаково, поскольку внутренняя энергия — это функция состояния. Теплоты по первому закону не являются функциями состояния. Действительно, значения теплот по этим двум путям не равны друг другу.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

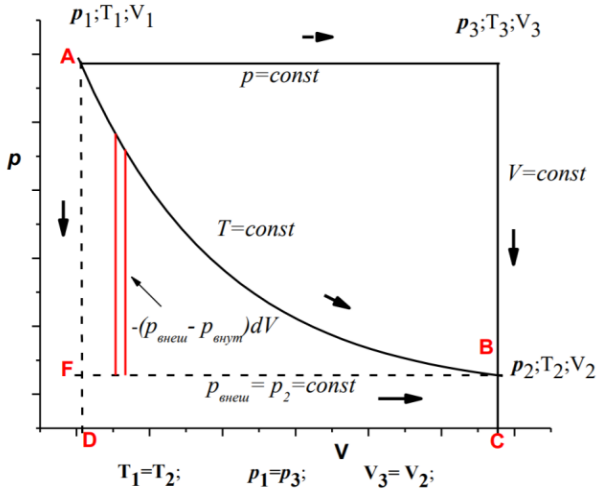


Рис. 4. 2 Различные процессы в идеальном газе.

Была предложена новая функция состояния, которая связана с теплотой, энтропия. Обозначим ее буковкой S. Ее изменение в дифференциальной форме можно задать с помощью следующих выражений.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{4.2}$$

Для интегральной величины можно записать $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$. Мы делаем предположение, что S – это функция состояния. Давайте проверим. Посчитаем ΔS для разных путей (1→3;1→2; 3→2) (Рис. 4. 2). В изотермическом переходе (1→2) теплота равна $RTln\frac{V_2}{V_1}$. Тогда ΔS можно найти по формуле (4.3).

$$\Delta S(1 \to 2) = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int \delta Q = \frac{Q}{T} = Rln\frac{V_2}{V_1} \tag{4.3}$$

Температуру можно вынести из-под знака интеграла, т.к. она постоянна. Рассчитаем ΔS для изобарного перехода 1→3. Теплоту можно вычислить через изобарную теплоемкость: $\delta Q = c_p dT$. Для идеального газа теплоемкость c_p не зависит от температуры. Тогда можно рассчитать ΔS по формуле (4.4).

$$\Delta S(1 \to 3) = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{c_p dT}{T} = c_p \int \frac{dT}{T} = c_p ln\frac{T_3}{T_1} \tag{4.4}$$

Осталось рассчитать ΔS для изохорного процесса (3→2). Теплоту можно вычислить через изохорную теплоемкость: $\delta Q = c_V dT$. Теплоемкость c_V идеального газа не зависти от температуры. Тогда получим следующее выражение.

$$\Delta S(3 \to 2) = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{c_V dT}{T} = c_V \int \frac{dT}{T} = c_V ln\frac{T_2}{T_3} \tag{4.5}$$

Учитывая, что $p_1=p_3$, $V_2=V_3$, $T_1=T_2$, а $c_p = c_V + R$ и используя уравнение состояния идеального газа, можно показать, что $\Delta S(1 \to 3) + \Delta S(3 \to 2) = \Delta S(1 \to 2)$

(уравнение 4.6). Значит, новая функция — функция состояния, и она не зависит от пути процесса. Мы можем написать, что существует функция состояния системы, назовем ее S, которая определяется формулой 4.2.

$$\Delta S(1 \to 3) + \Delta S(3 \to 2) = c_p ln\frac{T_3}{T_1} + c_V ln\frac{T_2}{T_3} = Rln\frac{T_3}{T_1} = Rln\frac{V_3}{V_1} = \Delta S(1 \to 2) \qquad (4.6)$$

Теперь чуть усложним нашу задачу. Все расчеты, которые мы проводили до сих пор, относились к квазистатическому процессу. То есть мы использовали первый закон термодинамики в виде (2.8). Внешнее давление в данном случае всегда равно внутреннему. Есть другой тип процессов, когда у нас не выполняется это равенство, и, например, внутреннее давление во всем процессе больше внешнего. В этом случае поршень помчится вправо с большой скоростью. Рассмотрим процесс изотермического расширения идеального газа в двух вариантах: квазистатический (равновесный, обратимый) и неквазистатический (неравновесный).

Рассмотрим расширение по пути через точки A, F, B (Рис. 4. 2). При квазистатическом расширении, когда мы увеличиваем объём, давление внутри падает и немедленно нужно подправить внешнее давление и сделать его опять равным внутреннему. В неквазистатическом расширении внешнее давление сразу падает от начального p_1 до конечного давления p_2 (A→F). В точке F внутреннее давление еще фактически p_1, а внешнее давление равно конечному давлению p_2. На всем пути следования внутреннее давление больше внешнего. Для расчета работы нам нужно только внешнее давление.

$$W = -p_2(V_2 - V_1)$$

Изменение внутренней энергии в идеальном газе при постоянной температуре равняется нулю. То есть работа равняется отрицательной теплоте. На рисунке работа квазистатического процесса — это площадь фигуры DABC. Если тот же самый процесс проводится не квазистатически, то работа процесса – площадь DFBC. Эти две работы не равны друг другу. Причем работа квазистатического процесса больше работы неквазистатического процесса $\left(\frac{p_2}{T_1}(V_2 - V_1) < Rln\frac{V_2}{V_1}\right)$. Температура постоянная, значит справедливо соотношение:

$$\Delta S(1 \to 2, \text{квазистат.}) = \frac{Q_{\text{кв}}}{T} = \frac{-W_{\text{кв}}}{T} < \frac{-W_{\text{не кв}}}{T} = \frac{Q_{\text{не кв}}}{T} = \Delta S(1 \to 2, \text{не квазистат.}) \qquad (4.7)$$

Значит, S не является функцией состояния. Но, когда мы двумя квазистатическими путями перешли из точки 1 в точку 2, ΔS получились одинаковыми. Возможно, S является функцией состояния только для равновесных квазистатических процессов? Давайте предположим, что значение ΔS (квазистат.) одинаково для всех переходов из точки 1 в точку 2. Тогда в случае не квазистатического перехода мы неправильно считаем изменение энтропии. Если мы идем неравновесным путем, то в системе самопроизвольно производится дополнительная энтропия ΔS_i. Это полная

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

противоположность по сравнению с первым законом. Энергия в первом законе в системе сама производиться не может, её можно подавать за счет работы, за счет тепла. Если система изолирована, и тепло не подается, работа не производится, то энергия не меняется. А вот новая функция S, она может возникать, увеличиваться сама собой в системе в нестатических неравновесных процессах. Процесс самопроизвольный, потому что поршень движется сам собой, его большее давление толкает против меньшего внешнего давления. Внутреннее давление больше внешнего и естественный процесс — это увеличение объёма.

Рассмотрим классический пример (Рис. 4. 1). Переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому. Если мы попробуем использовать функцию S для описания этого процесса, то опять придем к выводу, что в самопроизвольном процессе в системе может сама собой возникать функция S. Система разделена на две части с разной температурой: зеленую (T_1) и синюю (T_2). Выполняется неравенство $T_2 < T_1$. Система изолированная, работа не совершается, тепло снаружи не поступает. Мы знаем, что естественный самопроизвольный процесс — это перетекание тепла от горячего к холодному. Точно так же, как поршень не может идти внутрь, если внешнее давление меньше внутреннего. Поскольку система изолирована, сколько теплоты слева выделяется ($-\delta Q$), столько справа поглощается (δQ). dS_i можно посчитать по формуле (4.8). В естественном процессе T_2 всегда меньше чем T_1. Тогда величина производства (возникновения) энтропии dS_i в системе всегда должна быть больше 0. Значит, в самопроизвольных неквазистатических процессах всегда возникает энтропия и никогда не исчезает. То есть dS_i всегда больше 0.

$$dS_i = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} > 0 \tag{4.8}$$

Сформулируем аксиому. Она будет называться вторым законом термодинамики. Существует функция состояния S называемая энтропией. Элементарное изменение энтропии для равновесных процессов определяется по формуле (4.2). Для самопроизвольных процессов справедливо выражение (4.9).

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i \tag{4.9}$$

Первый и второй сформулированы в одинаковых выражениях, они вводят две разные функции состояния. Но с помощью энтропии можно различить самопроизвольные и равновесные процессы, происходящие в природе.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{4.10}$$

Объединив выражения (4.2) и (4.9) можно получить неравенство Клаузиуса (4.10). Предположим, что система изолирована. Нет обмена теплом с окружающей средой, работа не производится. Тогда согласно первому закону $dU = 0$, а согласно второму закону $dS \geq 0$. То есть в изолированной системе не подается ни вещество, ни тепло, не

совершается работа, при этом энтропия может расти сама собой. Отсюда одна из классических формулировок: энергия нашей вселенной постоянна, а энтропия нашей вселенной постоянно растет. Когда после возрастания дифференциал станет равным нулю, энтропия дойдет до своего максимума.

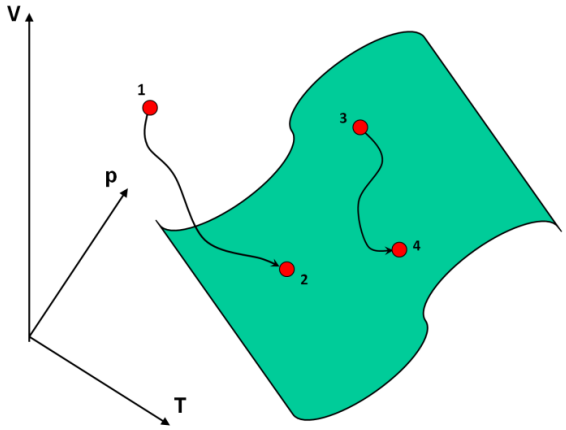


Рис. 4. 3 Пространство состояний.

На Рис. 4. 3 представлено пространство состояний, где на зеленой поверхности находятся равновесные состояния. На первой лекции мы сформулировали аксиому - часть нулевого закона. Изолированная система, предоставленная сама себе, будет менять свое состояние и в конце концов придет в состояние равновесия, из которого уже выйти не сможет. Система, находящаяся в точке 1 будет менять свои состояния до тех пор, пока не придет в состояние равновесия в точку 2. Второй закон объясняет нам, почему это происходит. На пути из точки 1 в точку 2, даже неважно изолирована система или нет, изменение энтропии будет определяться по формуле (4.9). Пока мы двигаемся вдоль пути (1→2) $dS_i>0$. Как только энтропия в системе перестанет производиться, это значит, что мы пришли в точку 2 и достигли состояния равновесия.

Переход из точки 3 в точку 4 представляет собой квазистатический процесс, т.е. равновесный, потому что в любой точке на пути процесса у нас существует равновесие в системе. Мы идем все время по зеленой поверхности и для подсчета изменения энтропии при движении от точки 3 до 4 используем выражение (4.2). Энтропия в этом случае не производится. Весь переход между точками 3 и 4 лежит на зеленой поверхности. Может быть много вариантов перехода, и по любому из этих путей изменение энтропии будет одинаковым.

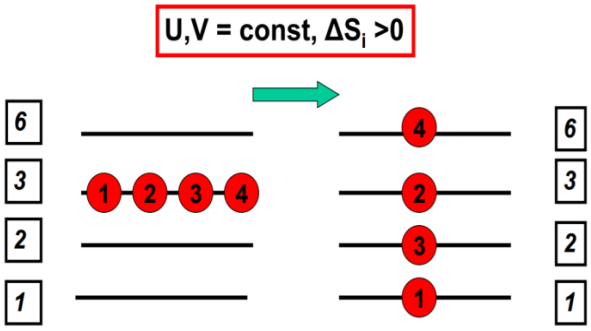


Рис. 4. 4 Статистическая трактовка энтропии.

Перейдем на молекулярный уровень. Рассмотрим систему (Рис. 4. 4 слева), энергия которой постоянна и равна 12. На уровне с энергией 3 находятся четыре частицы. Справа другой вариант: та же самая сумма энергий, но иное расположение частиц. Какое из этих расположений более вероятно? Если мы предположим, что частицы различимы и имеют номера, тогда на рисунке слева состояние может быть реализовано только одним способом, так как перестановки на одном уровне не дадут нам нового состояния системы. Если частицы сидят на разных уровнях и возможны перестановки, пусть первая частица станет на место четвертой, а четвертая – на место первой, получится новое состояние системы. Значит слева одно возможное состояния, а справа – 24 (4!). Рост энтропии в самопроизвольном процессе соответствует переходу от менее вероятного состояния (слева) к более вероятному (справа). Максимум энтропии будет достигаться для наиболее вероятного состояния. Это физический смысл второго закона. Такие процессы в нашей природе происходят самопроизвольно даже в изолированной системе.

Посмотрим на выражение для изменения энтропии. Важнейший наш вывод состоит в том, что dS_i всегда больше 0. Однако, не в любом самопроизвольном процессе энтропия системы растет. Посмотрим на правую часть выражения (4.9). Идет самопроизвольный процесс, энтропия производится, значит dS_i больше нуля, но, в то же время, тепло из системы может выводиться. Тогда первое слагаемое $\frac{\delta Q}{T}$ у нас отрицательное, а dS_i положительное. В результате мы не можем точно знать, как будет меняться энтропия системы.

Разные формулировки второго закона в различных процессах

Рассмотрим систему, у которой постоянная внутренняя энергия и постоянный объём. По первому закону можно записать выражение $dU = \delta Q - p_{\text{внеш}} dV$. Получаем, что в этом случае тепло в систему не поступает и из системы не забирается ($\delta Q = 0$). Тогда изменение энтропии системы совпадает с производством энтропии ($dS = dS_i \geq 0$). На графике (Рис. 4. 5 слева) показано, что происходит с энтропией системы при самопроизвольном переходе из одного состояния в другое. Мы видим рост энтропии. В состоянии равновесия dS_i обращается в ноль, энтропия достигает максимума, дифференциал обращается в ноль $dS_{U,V} = 0$.

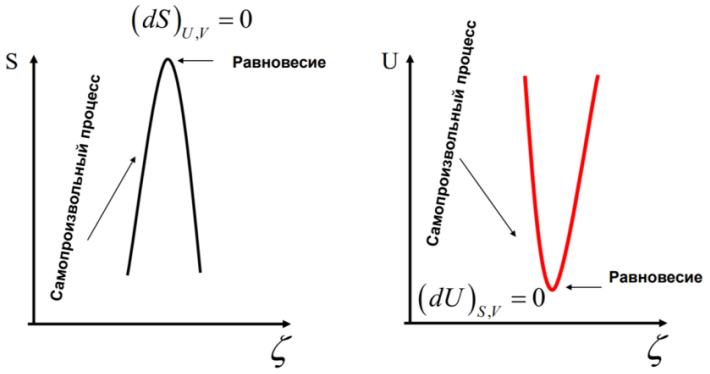


Рис. 4. 5 Энтропия системы с постоянной внутренней энергией и объёмом (слева). Внутренняя энергия системы с постоянной энтропией и объёмом (справа).

Рассмотрим другой вариант. Выполняется соотношение (4.9). Пусть объём постоянен. Вместо условия постоянства энергии мы введем условие постоянства энтропии ($dS = 0$). Тепло, которое поступает или забирается из системы должно быть равно выражению $\delta Q = -TdS_i$. Т. к. dS_i>0, мы должны из системы забирать энергию. Тогда из первого закона получается, что дифференциал внутренней энергии всегда отрицательный:

$$dU = -TdS_i - p_{\text{внеш}}dV = -TdS_i \tag{4.11}$$

Если мы будем наблюдать за этой системой, то увидим, что при её движении к наиболее вероятному состоянию внутренняя энергия будет убывать. То есть на самом деле будет расти энтропия, но система устроена таким образом, что мы будем наблюдать падение внутренней энергии. В этом случае система стремится вовсе не к максимуму энтропии, а к минимуму внутренней энергии.

Второй закон термодинамики в системах, устроенных по-разному можно сформулировать по-разному. Одна из возможных формулировок: внутренняя энергия системы, у которой постоянна энтропия и постоянен объём, убывает и достигает минимума в состоянии равновесия. А у изолированной системы растет энтропия, и равновесие наступает в максимуме энтропии. Но для всех систем производство энтропии dS_i в нашей природе происходит при самопроизвольных процессах.

Допустим, есть два состояния (1 и 2). Происходит самопроизвольный неквазистатический переход из состояния 1 в состояние 2. Посчитаем изменение энтропии.

$$\Delta S(1 \to 2) = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 dS_i$$

Первый интеграл мы можем легко найти: измерив тепло и проинтегрировав. Но мы не можем рассчитать второй интеграл. Давайте выберем квазистатический равновесный путь по зеленой поверхности (Рис. 4. 3) для перехода из состояния 1 в

состояние 2. Когда мы выбираем равновесный путь, второе слагаемое обращается в 0. При таком процессе энтропия не будет производиться. Тогда теплота будет другая, но с помощью нее можно вычислить изменение энтропии при переходе 1→2.

Посчитаем изменение энтропии при нагревании куска меди от температуры T_1 до температуры T_2 при постоянном давлении. Проведем это нагревание квазистатически. Тогда вычислить ΔS можно по формуле.

$$\Delta S(T_1 \to T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \tag{4.12}$$

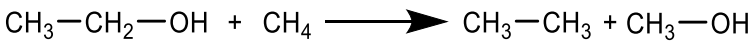
Энтропия в этом процессе не производится. Если это не квазистатическое, а какое-то другое нагревание системы, то изменение энтропии - это функция состояния, по какому пути не делай, изменение энтропии должно получиться одинаково. Идея в том, чтобы выбрать равновесный путь и просто для него все посчитать, а потом приравнять к ΔS для других путей.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 5. Теорема Эйлера. Уравнение Гиббса-Дюгема. Соотношения Максвелла

Квантовомеханический расчет энтальпии, понятие характеристической функции

Мы говорили, что основную информацию для определения энтальпии получают из колориметрического эксперимента. Эксперимент очень тяжелый, и поэтому во всем мире люди постепенно заканчивают эти экспериментальные измерения, потому что провести компьютерный расчет часто становится гораздо проще. Но есть несколько ограничений. Во-первых, расчеты проводят только для реакций с участием газов, реагенты и продукты – газы. Если в реакции участвует хоть одно жидкое или твердое вещество, то рассчитать энтальпию нельзя. Новейшие программы позволяет считать реакции с участием всех возможных химических элементов, включая d-элементы: железо, кобальт, золото и пр. Точность таких расчетов невысока, поэтому настоящие калориметрические расчеты возможны только для молекул, в которые входят легкие элементы, а именно углерод, кислород, азот, сера и т.д. Для переходных элементов все это работает плохо, слишком много электронов. Точность современного калориметрического эксперимента в определении энтальпии химических реакций примерно 0,5-1%. При расчете точность равна 1-3%.



Точнее всего рассчитываются энтальпии изодесмических реакций. Реакций, реагенты и продукты, которых содержат одинаковое количество связей разных типов (C-C,C-H, ...). Тогда в расчете взаимно сокращаются ошибки и получается высокая точность. Определим энтальпию образования C_2H_6. Мы должны подобрать изодесмическую реакцию, в которой участвует C_2H_6 (представлена выше). Энтальпии образования остальных веществ, участвующих в реакции должны быть хорошо известны из литературы. Таким образом, мы можем квантово-механически рассчитать энтальпию изодесмической химической реакции и из выражения (5.1) найти энтальпию образования C_2H_6.

$$\Delta H^o_{r,298K} = \sum \Delta H^o_{f,298K}\,(\text{прод.}) - \sum \Delta H^o_{f,298K}\,(\text{реаг.}) \qquad (5.1)$$

Возвращаемся ко второму закону. Мы определили новую функцию состояния, которая называется энтропия. Полный дифференциал энтропии системы определяется следующим выражением.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i$$

Второе слагаемое в правой части dS_i – производство энтропии (возникновение энтропии). Энтропия возникает сама собой в неквазистатических процессах. Поэтому можно записать неравенство Клаузиуса.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Здесь мы учитываем, $dS_i \geq 0$. Методов расчета dS_i нет. Они существуют в термодинамике необратимых процессов, но о ней мы будем говорить позднее. В основной термодинамике только экспериментально наблюдается, что dS всегда больше или равна теплоте, деленной на температуру.

Если процесс квазистатический или равновесный, тогда энтропия не возникает ($dS_i = 0$) и соответственно $dS = \frac{\delta Q}{T}$. На рисунке (Рис. 4. 3) представлены квазистатические равновесные процессы — процессы перехода между какими-то двумя точками, которые находятся на поверхности равновесия. Весь переход происходит таким образом, что все состояния системы лежат на зеленой поверхности. Если наоборот, происходит производство энтропии в системе, значит, переход неквазистатический. Система меняет свое состояние из точки 1 (не на зеленой поверхности) и идет к состоянию равновесия в точку 2, которая находится на зеленой поверхности.

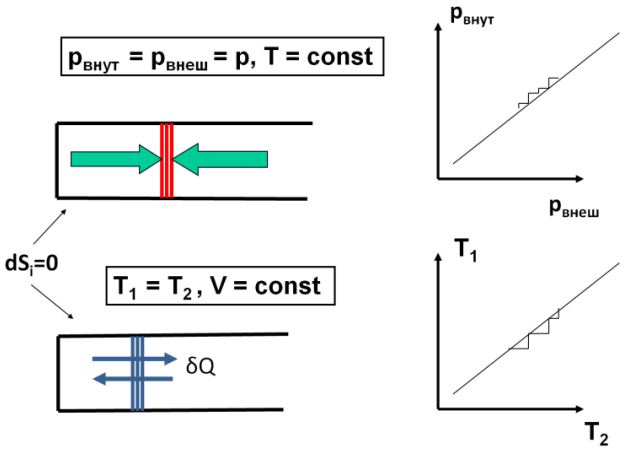


Рис. 5. 1 Квазистатическая работа (сверху) и квазистатический теплообмен (снизу).

Для лучшего понимания сути квазистатических процессов рассмотрим два примера (Рис. 5. 1). Первый пример: система расширяется, и газ толкает красный поршень вправо, причем внутреннее и внешнее давления равны. График — это соотношение между внешним и внутренним давлением. Если они равны, то на графике будет изображена прямая линия, которая выходит из 0 и возрастает под углом 45 градусов к оси абсцисс. На самом деле зависимость ступенчатая. В ступеньке параллельной оси абсцисс внешнее давление чуть-чуть уменьшается, а внутреннее еще высокое, поэтому поршень чуть-чуть продвинулся вправо, выравнивая внутреннее и внешнее давления. И с помощью такого процесса медленно передвигаем поршень слева направо. Чем меньше ступеньки, тем ближе эксперимент к настоящей квазистатичности. Второй пример: переход тепла от более нагретого к менее нагретому в условиях, когда температуры одинаковы. Опять делаем то же самое, что и в первом примере. Чуть-чуть увеличиваем температуру, тепло перешло во внутрь, и внутри поднялась температура. Температуры снаружи и внутри сравняются. Затем мы снова повышаем температуру. И

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

так далее. Если поднять температуру резко, то процесс не будет квазистатическим, и применять формулу $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Рассмотрим другой пример: плавление льда при 0°C при постоянном давлении 1 бар. Теплота должна поглотиться, чтобы растаял лёд. Измеряем теплоту. Температура не меняется до тех пор, пока весь лед не растает. На всю систему давит внешнее атмосферное давление. Тогда ΔS плавления можно измерить по формуле (5.2).

$$\Delta S^0_{273.15K} = \frac{Q_p}{T} \tag{5.2}$$

Делаем то же самое, но при температуре 10°C. Измеряем Q_p, оно немножко будет отличаться от предыдущего. В этом случае формулу (5.2) использовать нельзя. Второй процесс является самопроизвольным, в ходе него вырабатывается дополнительная энтропия dS_i, а первый - квазистатический ($dS_i = 0$).

Измерим Q_p=ΔH^0_T для химической реакции. Формулу (5.2) нельзя использовать для расчета энтропии химической реакции. Здесь ΔS^0_T - разница энтропии продуктов и реагентов при температуре T. Значит, мы не можем применить формулу (5.2), так как это не квазистатический процесс.

Изменение энтропии всегда может быть рассчитано для любых процессов по формуле $dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i$. Производство энтропии всегда больше 0 ($dS_i \geq 0$), однако dS вовсе не обязательно больше 0, т.к. в правой части уравнения есть еще одно слагаемое $\frac{\delta Q}{T}$. Отсюда следствия. Первое следствие: если в закрытой системе зафиксировать внутреннюю энергию и объём, тогда полный дифференциал энтропии будет больше или равен нулю, т.к. $\delta Q = 0$.

$$\delta Q = dU + p_{\text{внеш}} dV = 0 \Longrightarrow dS = dS_i$$
$$(dS)_{U,V,n} \geq 0$$

Как показано на Рис. 5. 2 слева, в системах с постоянной энергией и постоянным объёмом энтропия в самопроизвольном процессе растет, она достигнет максимума и этот максимум является равновесием.

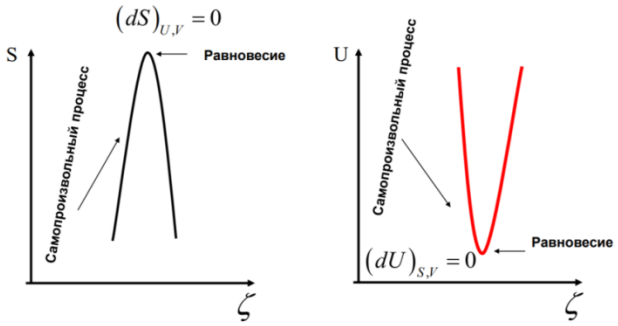


Рис. 5. 2 Энтропия системы с постоянной внутренней энергией и объёмом (слева). Внутренняя энергия системы с постоянной энтропией и объёмом (справа).

Если мы немного поменяем условие задачи (Рис. 5. 2 справа) и в той же самой системе зафиксируем энтропию и объём, то тогда внутренняя энергия этой системы в таком самопроизвольном процессе обязана падать и в состоянии равновесия достигнет минимума.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i = 0 \Longrightarrow \delta Q = -TdS_i$$

$$dU = \delta Q - p_{\text{внеш}}dV = -TdS_i - p_{\text{внеш}}dV = -TdS_i$$

$$(dU)_{S,V,n} \leq 0$$

Внутренняя энергия и энтропия – примеры характеристических функций. С помощью таких функций можно следить за движением системы к равновесию в самопроизвольном процессе. В разных системах характеристическую функцию выбирают по-разному. Выбор зависит не только от самой функции, но и от параметров, которые мы выбираем в качестве постоянных. Система находится в неравновесном состоянии 1 (Рис. 5. 3), зафиксируем у неё внутреннюю энергию, объём и число молей. Система совершает самопроизвольный переход в равновесное состояние 2. На этом пути растет энтропия системы (S) за счет производства энтропии (S_i) и достигает максимума на зеленой поверхности. Теперь у системы, находящейся в неравновесном состоянии 1, фиксируем энтропию, объём, число молей. Система самопроизвольно перейдет из точки 1 в точку 3. Вдоль этого пути у нее будет постоянно падать внутренняя энергия, до тех пор, пока не достигнет минимума в точке 3.

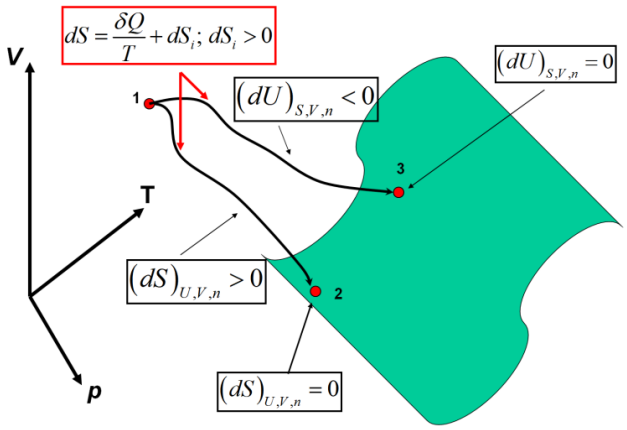


Рис. 5. 3 Внутренняя энергия и энтропия как характеристические функции.

Другой пример - закрытая система (Рис. 5. 4). Одинаковое количество одного и того же вещества в зеленой и синей части. Система не находится в состоянии равновесия. Температура левой части значительно больше температуры правой части. Пойдет процесс переноса тепла.

Состояние равновесия наступит, когда во всей системе установится одна температура. Эта температура T_X – среднее арифметическое начальных температур $\left(T_X = \frac{T_1+T_2}{2}\right)$. Одна часть нагревается, другая часть охлаждается. Разные части должны

нагреться и охладится до одной и той же температуры. Поэтому количество теплоты, которое потеряла зеленая часть равно количеству теплоты, которое приобрела синяя.

$$Q_1 = c_V(T_X - T_1) = -Q_2 = -c_V(T_X - T_2) \tag{5.3}$$

Объём системы остается постоянным. Посчитаем изменение энтропии.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_X} \frac{c_V}{T} dT + \int_{T_2}^{T_X} \frac{c_V}{T} dT = c_V ln \frac{T_X}{T_1} + c_V ln \frac{T_X}{T_2} = c_V ln \frac{{T_X}^2}{T_1 T_2} \tag{5.4}$$

Процесс неравновесный. Но изменение энтропии в нем можно посчитать, выбрав равновесный путь, который приводит из состояния 1 в состояние 2. Известно, что энтропия — это функция состояния, и по любому пути изменение будет одинаковое.

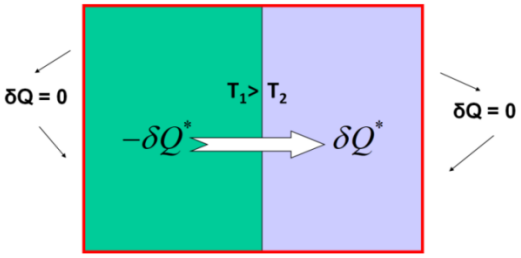


Рис. 5. 4 Перенос тепла от более нагретого к менее нагретому телу без поступления тепла извне.

Изменим условия. Теперь фиксируем энтропию системы ($dS = 0$). В ходе самопроизвольного процесса энтропия будет производиться, но, чтобы это производство компенсировать, система будет обмениваться теплом с окружающей средой (Рис. 5. 5). Изменение энтропии в конце процесса, когда выровняются температуры, равняется нулю. Температура системы в конечном результате будет другой. Тогда, согласно (5.4), T_X – геометрическое среднее ($\Delta S = 0, T_X = \sqrt{T_1 T_2}$).

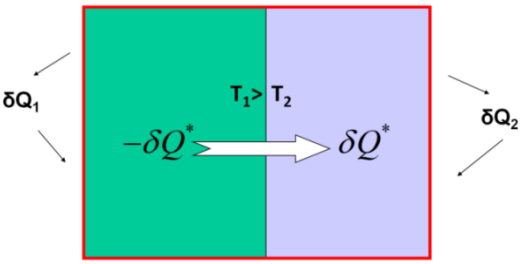


Рис. 5. 5 Перенос тепла от более нагретого к менее нагретому телу без изменения энтропии системы.

Объясним наши результаты с помощью Рис. 5. 3. В нашем случае точки 2 и 3 отличаются тем, что конечные температуры системы по величине разные. Состояние равновесия — это не точка, а целая поверхность. У нас есть две характеристические функции. С помощью этих функций можно следить за движением системы к равновесию и в каждом случае нужно фиксировать переменные U, V или S, V для того, чтобы

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

функции работали. Но эти переменные неудобные, поскольку изолированная система иногда встречается в жизни, а система с постоянной энтропией – нет. С точки зрения химии, удобно рассматривать системы, например, с постоянной температурой и постоянным давлением. Или другой вариант (тоже очень распространенный) - системы с постоянной температурой и постоянным объёмом. Гиббс предложил характеристические функции, которые бы работали в этих случаях.

Фундаментальное уравнение, понятие однородной функции, теорема Эйлера

Объединим выражения первого и второго законов для квазистатического и неквазистатического процессов.

$$dU = \delta Q - pdV + \delta Z;\ \delta Q = TdS$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{5.5}$$

$$dU = \delta Q - p_{\text{внеш}}dV + \delta Z;\ \delta Q = TdS - TdS_i$$

$$dU = TdS - p_{\text{внеш}}dV + \sum_i \mu_i dn_i - TdS_i \tag{5.6}$$

Где dn_i - изменение числа молей компонента, а μ - химический потенциал. Последнее слагаемое в правой части уравнений (5.5) и (5.6) – это изменение внутренней энергии за счет добавки или наоборот удаление вещества. В основном будем работать с квазистатическими процессами (5.5). Уравнение (5.5) – дифференциальное выражение, в котором внутренняя энергия является функцией энтропии, объёма и всех чисел молей. Температура, давление и химический потенциал являются соответствующими частными производными (5.7).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T;\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -p;\ \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{5.7}$$

Внутреннюю энергию можно представить, как функцию любых переменных. Но из объединения первого и второго законов получились именно такие переменные. Из уравнения (5.6) следует, что если мы зафиксируем S, V и n_i, тогда изменение внутренней энергии будет равняться $-TdS_i$ ($(dU)_{V,S,n_i} \leq 0$). Именно в этих переменных внутренняя энергия получается характеристической функцией. Выражение (5.5) называется фундаментальным уравнением или объединенным уравнением первого и второго законов для равновесных квазистатических процессов.

Мы можем увеличить систему в α раз. Одновременно все экстенсивные параметры увеличатся в α раз, при этом интенсивные параметры останутся постоянными. Здесь внутренняя энергия является функцией только экстенсивных параметров ($U = f(S, V, n_i)$), и сама она тоже является экстенсивным параметром. Тогда справедливо.

$$\alpha U = f(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) \tag{5.8}$$

Все переменные увеличились в α раз, и сама функция тоже увеличилась в α раз. Такие функции называются однородными. Примеры однородных функций: $Z = X + Y$; $Z = X + \frac{Y^3}{X^2}$. Пример неоднородной функции: $Z = X^2 + \frac{Y^4}{X^3}$. Внутренняя энергия является однородной функцией заданных переменных S, V, n_i.

Для однородных функций выполняется теорема Эйлера. В нашем случае она означает, что, если выполняется (5.8), то внутреннюю энергию можно представить следующим образом.

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \tag{5.9}$$

Докажем теорему Эйлера. Запишем выражение (5.5) для системы, увеличенной в α раз. T, p, μ_i распишем как соответствующие производные.

$$d(\alpha U) = \left(\frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha S}\right)_{V,n_i} d(\alpha S) + \left(\frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha V}\right)_{S,n_i} d(\alpha V) + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} d(\alpha n_i) \tag{5.10}$$

Такое выражение можно записать абсолютно для любого α. Давайте рассмотрим выражение (5.5) как непрерывную функцию от α, а все остальные величины (U, S, V, n_i) будем считать постоянными. Возьмем производную новой функции по α.

$$\frac{d(\alpha U)}{d\alpha} = \frac{d\alpha}{d\alpha} U + \frac{dU}{d\alpha} \alpha = U$$

Вторая производная равна нулю, внутренняя энергия в какой-то точке от α не зависит. Аналогично можно получить следующие выражения.

$$\frac{d(\alpha S)}{d\alpha} = S; \quad \frac{d(\alpha V)}{d\alpha} = V; \quad \frac{d(\alpha n_i)}{d\alpha} = n_i$$

Для частных производных выполняется:

$$\left(\frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha S}\right)_{V,n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T$$

Подставив эти выражения в формулу (5.10), мы получим уравнение (5.9). Теорема доказана. Простым интегрированием выражение (5.9) из (5.5) получить нельзя, нужно обязательно применять теорему Эйлера для однородных функций.

Получим следствие теоремы Эйлера. Возьмем дифференциал от обоих частей уравнения (5.9).

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\,\mu_i$$

Сравним его с уравнением (5.5). Вычитанием одного уравнения из другого получим уравнение Гиббса-Дюгема.

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\,\mu_i = 0 \tag{5.11}$$

Преобразование Лежандра, новые характеристические функции, соотношения Максвелла

Мы хотели построить разные характеристические функции, в частности вместо внутренней энергии ввести такую функцию, с помощью которой можно наблюдать за движением системы к равновесию при постоянных, например, температуре и объёме или температуре и давлении. Также нужно, чтобы было взаимно однозначное соответствие функций U и F.

$$U(S,V,n_i) \leftrightarrow F\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}, V, n_i\right)$$

Есть математический прием, позволяющий это сделать. Такой прием называется преобразованием Лежандра. Рассмотрим, как применить его для функции одной переменной. У нас есть функция $y = f(x)$, а мы хотим построить новую функцию g, которая будет зависеть от производной $f'(x)$. Должно быть строго однозначное соответствие между значениями одной функции и другой функции, чтобы по одной функции мы могли бы восстановить другую и наоборот. Принцип построения функции g отражён на Рис. 5. 6.

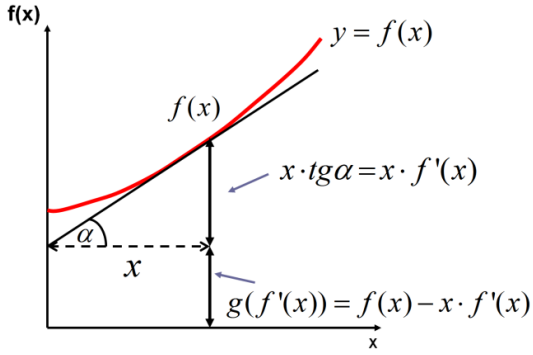


Рис. 5. 6 Преобразование Лежандра.

Зададим функцию g с помощью следующего выражения.

$$g\big(f'(x)\big) = f(x) - x \cdot f'(x)$$

Докажем, что функция g является функцией только от производной.

$$dg = f'(x)dx - f'(x)dx - xdf'(x) = -xdf'(x)$$

Теперь применим преобразование Лежандра для функции U. Вместо функции, зависящей от S, V, n_i, получим функцию, зависящую от T,V, n_i. Тогда:

$$F(T,V,n_i) = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = U - TS \tag{5.12}$$

Теперь заменим две переменные $(S, V \to T, p)$. Тогда после преобразования Лежандра функция имеет вид.

$$G(T, p, n_i) = U - TS - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} V = U - TS + pV \tag{5.13}$$

Функция F — это функция Гельмгольца (свободная энергия Гельмгольца). Функция G - свободная энергия Гиббса. Функция Гиббса лучше всего подходит для химических реакций. Давайте проверим, что новые функции действительно зависят от нужных переменных.

$$dF = dU - SdT - TdS = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - SdT - TdS$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \tag{5.13}$$

$$dG = dU - SdT - TdS + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \tag{5.14}$$

Главная идея Гиббса заключалась в построении функций, которые позволяли бы следить за движением к равновесию системы при определенных переменных. Формулы (5.13) и (5.14) справедливы для квазистатических процессов. Для самопроизвольных процессов необходимо учесть производство энтропии.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - TdS_i$$

Энергия Гиббса является функцией температуры, давления и количества вещества. Зафиксируем эти переменные. Тогда остается только последнее слагаемое $(-TdS_i)$. Если процесс равновесный, то энергия Гиббса при постоянной температуре, давлении, количестве вещества не изменяется $((dG)_{p,T,n_i} = 0)$. В самопроизвольном процессе при тех же постоянных при движении к равновесию энергия Гиббса убывает, пока система не достигнет состояния равновесия $((dG)_{p,T,n_i} \leq 0)$. Таким образом, наблюдая за энергией Гиббса можно определить равновесное состояние. Точно так же для энергии Гельмгольца $((dF)_{V,T,n_i} \leq 0)$.

С помощью преобразования Лежандра из внутренней энергии можно получить энтальпию.

$$H(S, p, n_i) = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} V = U + pV \tag{5.15}$$

На рисунке (Рис. 5. 7) система, находящаяся в неравновесном состоянии, движется самопроизвольно к состоянию равновесия. При этом на неё накладываются разные условия. В зависимости от того, какие переменные фиксируются, можно следить за разными характеристическими функциями. В химических реакциях очень легко

зафиксировать температуру и давление. При этом реагенты будут переходить в продукты, пока система не достигнет равновесия.

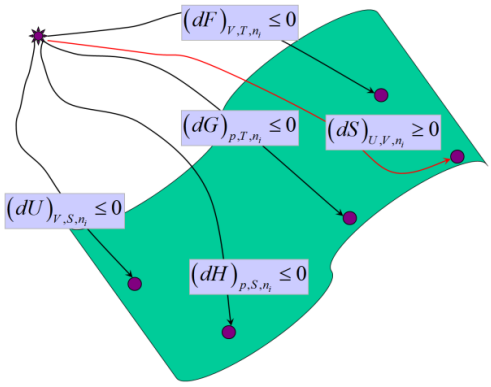


Рис. 5. 7 S,U,F,G,H как характеристические функции.

Переменные в таких записях называются естественными. Это значит, что, если зафиксировать эти переменные, функция будет работать, как характеристическая функция. Например, энтальпию можно представить, как функцию температуры, давления и химических потенциалов, но в этом случае работать, как характеристическая функция, она не будет. Если функция зависит от естественных переменных, то все производные являются характеристиками (параметрами) системы.

Изменение энергии Гиббса для закрытой системы принимает вид.

$$dG = -SdT + Vdp$$

Математическое свойство полного дифференциала – вторые смешанные производные равны друг другу. Получаем соотношение Максвелла (5.16).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S;\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \qquad (5.16)$$

Из энергии Гельмгольца тем же способом получаем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S;\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \Longrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (5.17)$$

С помощью соотношения Максвелла, например, можно найти зависимость энтропии от давления при постоянной температуре у идеального газа.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 6. Фундаментальные уравнения. Химический потенциал

Фундаментальные уравнения, использование фундаментальных уравнений для решения химических задач

Запишем основные соотношения, которые были получены нами ранее. Объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики или фундаментальное уравнение Гиббса имеет вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

В правой части все возможные способы изменения внутренней энергии системы, при этом в системе возможна только механическая работа сжатия-расширения. В данном случае речь идет о квазистатических процессах, внутреннее и внешнее давления одинаковы. Для описания не квазистатических процессов необходимо использовать другое уравнение.

$$dU = TdS - p_{\text{внеш}}dV + \sum_i \mu_i dn_i - TdS_i$$

$$dU \leq TdS - p_{\text{внеш}}dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Где dS_i- величина, связанная с производством энтропии, которая согласно второму закону термодинамики больше или равна 0. В случае $dS_i = 0$ переходим обратно к предыдущему выражению. Поскольку внутренняя энергия – однородная функция своих естественных переменных S, V, n, как было показано ранее, используя теорему Эйлера, можно получить следующее равенство.

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \tag{6.1}$$

Отметим, что это выражение не позволяет найти абсолютное значение внутренней энергии, т.к. нельзя определить точные значения химических потенциалов. Из фундаментального уравнения также можно сделать вывод, что в самопроизвольном процессе при фиксированных S, V, n внутренняя энергия убывает.

$$(dU)_{V,S,n_i} \leq 0$$

Это выражение может служить одной из формулировок второго закона термодинамики: Внутренняя энергия системы с фиксированными значениями энтропии, объёма и количества вещества в любом самопроизвольном процессе может только убывать, если процесс квазистатический – внутренняя энергия не изменяется. Однако условие постоянства S, V, n редко выполняется в природе и в лабораторной практике. Поэтому возникла идея построить другие функции, с помощью которых можно было бы следить за движением системы к равновесию в неравновесных процессах. Такие функции называются характеристическими. С помощью преобразования Лежандра

можно от внутренней энергии перейти к свободной энергии Гельмгольца ($S, V \to T, V$), свободной энергии Гиббса ($S, V \to T, V$) и энтальпии($S, V \to S, p$).

$$H(S, p, n_i) = U(S, V, n_i) + pV \tag{6.2}$$

$$G(T, p, n_i) = U(S, V, n_i) - TS + pV \tag{6.3}$$

$$F(T, V, n_i) = U(S, V, n_i) - TS \tag{6.4}$$

Для этих функций также можно получить фундаментальное уравнение, взяв полный дифференциал. Например, для энергии Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - TdS_i \tag{6.5}$$

При фиксированных T, p, n энергия Гиббса в самопроизвольном процессе уменьшается, а в равновесном не изменяется.

$$(dG)_{p,T,n_i} = -TdS_i \leq 0$$

Аналогичные выражения можно получить для F и для H. Энтальпия полезна для описания реакций, в которых постоянно внешнее давление. Теплота таких реакций не зависит от пути, поскольку теплота процесса совпадает с изменением энтальпии реакции. Ранее мы доказали, что энтальпии — это функция состояния. Теперь мы узнали, что энтальпия характеристическая функция переменных S, p, n_i.

Мы часто будем использовать энергию Гиббса. С помощью нее можно легко описывать химические реакции и фазовые превращения. Подставим в выражение (6.3) внутреннюю энергии из уравнения (6.1). Тогда оказывается, что энергия Гиббса равна:

$$G(T, p, n_i) = U(S, V, n_i) - TS + pV = \sum_i \mu_i n_i \tag{6.6}$$

Для однокомпонентной системы, содержащей 1 моль вещества, справедливо равенство:

$$G = \mu$$

Физический смысл химического потенциала виден из этого выражения. Это как бы маленькая энергия Гиббса, в расчете на компонент.

Посмотрим на Рис. 6. 1. На нём объединено всё, что мы говорили про характеристические функции. Из неравновесного состояния при фиксированном объёме системы, энтропии и количестве вещества, система совершает самопроизвольный процесс. На этом пути у системы убывает внутренняя энергия. На поверхности равновесия энергия достигает минимума. Равновесие — это не точка, поэтому разными путями можно прийти к разным точкам, расположенным на зеленой поверхности равновесия. За всем этим движением стоит второй закон, а именно то, что в нашей природе может производиться только энтропия. В системе при определенных фиксированных параметрах производство энтропии можно наблюдать, например, как понижение энергии Гиббса или внутренней энергии.

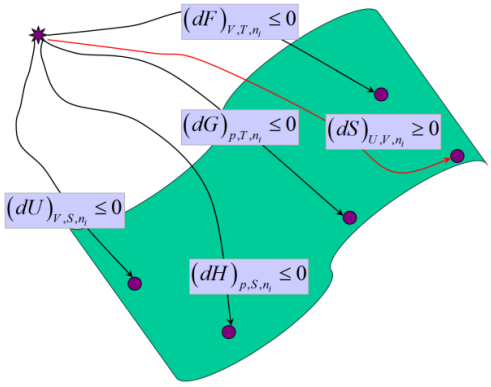


Рис. 6. 1 Условия самопроизвольности процесса.

В нашей теории нет времени. Мы это не обсуждаем. Второй закон говорит о том, что система должна идти к состоянию равновесия — это аксиома, но в этой аксиоме ни слова не сказано о том, с какой скоростью она идет. Если будет идти бесконечно долго, противоречия со вторым законом не будет. Например, если есть кислород и водород при комнатной температуре, то состоянием равновесия будет тот момент, когда все превратится в воду. Так как, например, при постоянной температуре и давлении такой процесс приведет к падению энергии Гиббса. Но вода не образуется сразу же. На Рис. 6. 1 приведены условия самопроизвольности процесса. Теперь рассмотрим условия равновесия.

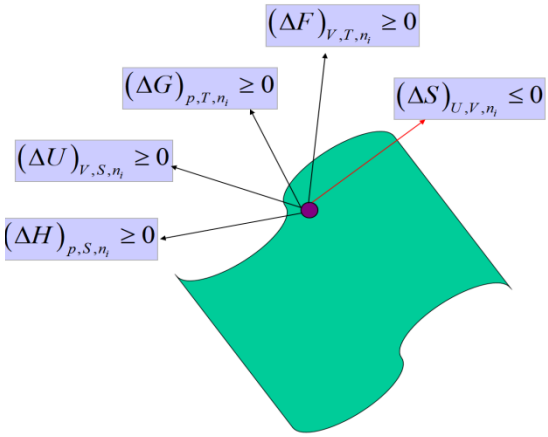


Рис. 6. 2 Условия равновесия.

Система находится в точке на зеленой поверхности в состоянии равновесия. Если она попытается покинуть зеленую поверхность в не самопроизвольном процессе, то характеристические функции U,F,G,H вырастут, энтропия уменьшится.

Посмотрим на первую кривую на Рис. 6. 3. Когда система находится в минимуме, любое изменение координаты ξ приведет к увеличению энергии Гиббса. Тогда условие равновесия запишется следующим образом.

$$(dG)_{p,T,n_i} \ge 0$$

Если стоит знак равенства, то это означает, что система двигается по поверхности равновесия. Есть представление об устойчивости равновесия, которое учитывает знак второй производной. Последний график (справа) на Рис. 6. 3 отражает безразличное равновесие, левее от него – неустойчивое равновесие. С этими случаями в химии практически не сталкиваются. На втором слева графике состоянием равновесия является не минимум энергии Гиббса. Система не может достичь своего минимума. Обратимся к примеру. Система состоит из куска сахара и воды. Давление постоянно, температура постоянна. Сахар растворялся до образования насыщенного раствора. При этом остался сахар на дне, он уже не растворяется. Это минимум энергии Гиббса в этой системе. Другой вариант: сахара в системе мало. Он полностью растворился. Могло бы раствориться больше, и тогда система попала бы в минимум. А в этом случае она застряла где-то по дороге. Есть еще возможность растворить сахар, но в системе его просто больше нет.

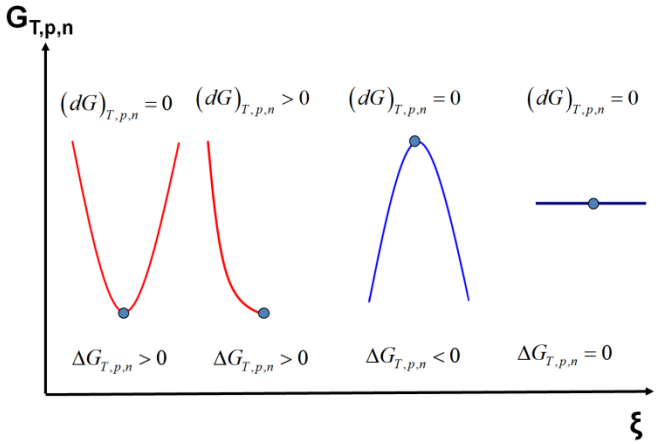


Рис. 6. 3 Условия равновесия и стабильности.

Вернемся к квазистатическим процессам. Ранее мы получили два соотношения:

$$dG = -SdT + Vdp \tag{6.7}$$

$$dF = -SdT - pdV \tag{6.8}$$

Поскольку это полные дифференциалы функций, вторые смешанные производные должны быть равны. Из этого свойства вытекают соотношения Максвелла (6.9).

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{6.9}$$

Докажем, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объёма, а зависит только от температуры. Запишем соответствующую производную, используя выражение для полного дифференциала внутренней энергии (6.10).

$$dU = TdS - pdV \tag{6.10}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V} - p = 0$$

Правую и левую части выражения (6.10) продифференцируем по объёму при постоянной температуре. И применим соотношение Максвелла $\left(\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$. Идеальный газ подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона ($p = \frac{RT}{V}$). Взяв производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, мы докажем независимость внутренней энергии идеального газа от объёма. Этот факт можно объяснить тем, что на молекулярном уровне частицы идеального газа – это точки, которые не взаимодействуют между собой.

Для газа Ван-дер-Ваальса $\left(p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)$ можно проделать те же самые действия.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}$$

В данном случае частная производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ не равна нулю. Узнать, как меняется внутренняя энергия при переходе одного объёма к другому, можно с помощью интегрирования.

$$U(V_2) - U(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Зависимость энтальпии химической реакции от температуры (уравнение Кирхгофа).

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p$$

Путем интегрирования можно посчитать, как изменится энтальпия с изменением температуры. Обсудим зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре. Мы обсуждаем реакцию образования CO из графита и кислорода (Рис. 6. 4). Исходное состояние — это твёрдый графит и над ним 0,5 моля кислорода. Финальное состояние – все превратилось в CO. Давление в начальном и конечном состояниях одинаково. Нас не интересует тепловой эффект реакции при постоянном давлении, давление может меняться в ходе реакции. Мы хотим найти, как зависит энтальпия от давления $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T$.

$$\Delta H = H_{\text{прод}}(T, p) - H_{\text{реаг}}(T, p) \qquad (6.11)$$

Продукты и реагенты берутся при одной и той же температуре, и давлении. Система закрытая. Посчитаем производную $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T$. Для этого используем выражение (6.11) и применим соотношение Максвелла (6.9).

$$dH = TdS + Vdp \qquad (6.12)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -\frac{RT}{p} + V = 0 \quad (6.13)$$

Допустим, что в реакции участвуют только идеальные газы. Возьмем производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ для идеального газа. В таком случае у нас получится, что энтальпии реагентов и продуктов не зависят от давления (6.12). Значит, энтальпии реакции с участием идеальных газов не подвергаются действию давления (6.13). По-другому получается, если в реакции участвуют неидеальные газы, жидкости и твердые тела. Например, в реакции сгорания графита до CO необходимо учитывать зависимость объёма графита от температуры. Небольшая зависимость энтальпии реакции от давления в реальной химии всегда наблюдается. Это будет маленькая зависимость, значимая только в химии высоких давлений, когда давление порядка 10000 бар.

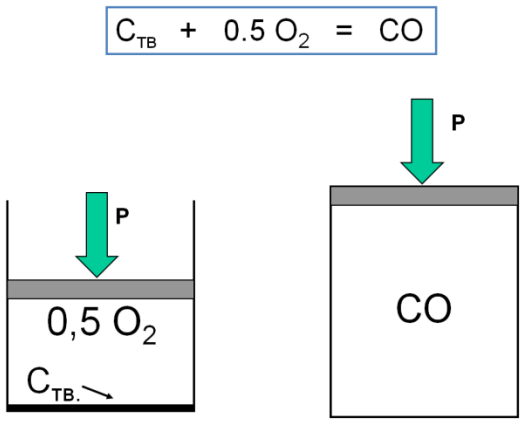


Рис. 6. 4 Зависимость энтальпии реакции от давления.

Химический потенциал, стандартный химический потенциал, фугитивность

Расширим наши представления о понятии химического потенциала. Согласно нашим выражениям химический потенциал равен:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \quad (6.14)$$

Вспомним соотношение (6.6). Если в системе находится один компонент, получим $G = \mu n$. Тогда химический потенциал можно записать следующим образом:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (6.15)$$

Все свойства энергии Гиббса автоматически переходят на химический потенциал. Для закрытой системы справедливо:

$$d\mu = -SdT + Vdp$$

Где, S – энтропия системы в расчете на 1 моль (мольная энтропия), V – объём занимаемый 1 молем исследуемого вещества. Видно, что химический потенциал — это

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

функция температуры и давления. Поэтому введем понятие стандартного химического потенциала.

$$\mu(T,p) = \mu_T^o + \int\limits_{p^o=1\text{бар}}^{p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp = \mu_T^o + \int\limits_{p^o=1\text{бар}}^{p} V dp \tag{6.16}$$

$$\mu(T,p) = \mu_T^o + \int\limits_{p^o=1\text{бар}}^{p} \frac{RT}{p} dp = \mu_T^o + RTln\frac{p}{p^o} \tag{6.17}$$

Возвращаемся к нашему обсуждению первого закона. Мы говорили, что с помощью него нельзя определить абсолютное значение энергии. Поэтому нужно ввести какую-то точку отсчета (стандартное значение). Химический потенциал при давлении 1 бар и любой температуре называют стандартным химическим потенциалом. Если давление отлично от 1 бар, то химический потенциал можно рассчитать с помощью уравнения (6.15). Допустим, мы рассматриваем идеальный газ. Тогда получаем классическое выражение для химического потенциала идеального газа (6.17). В некоторых книгах стандартное давление p^o опускают, так как оно равно 1 бару. Мы его пишем, поскольку под логарифмом должна быть безразмерная величина. В эту формулу можно подставлять давление только в барах. Стандартный химический потенциал не относится обязательно к температуре 298 K, в стандартном определении указывается только давление (1 бар).

Если реальный газ, например, газ Ван-дер-Ваальса, то необходимо проделать то же самое: выразить объём из уравнения Ван-дер-Ваальса, подставить под интеграл и проинтегрировать. Делать это тяжело, и ничего хорошего не получится, тем более что вовсе не все неидеальные газы подчиняются именно уравнению Ван-дер-Ваальса. Льюис предложил другой путь. Давайте запишем химический потенциал реального газа точно так же, как мы это делаем для идеального газа.

$$\mu(T,p) = \mu_T^o + RTln\frac{f(p)}{p^o} \tag{6.18}$$

Введем новую функцию и назовем её исправленное давление или летучесть, или фугитивность. Обозначим буковкой f. Летучесть зависит от давления. Пока это формальная запись. По Льюису стандартные химические потенциалы выбираются одинаковыми для реального и идеального газа. То есть в выражении (6.18) для реального газа используется стандартный химический потенциал идеального газа (6.17). Вся неидеальность выражается через разницу между функцией f и p.

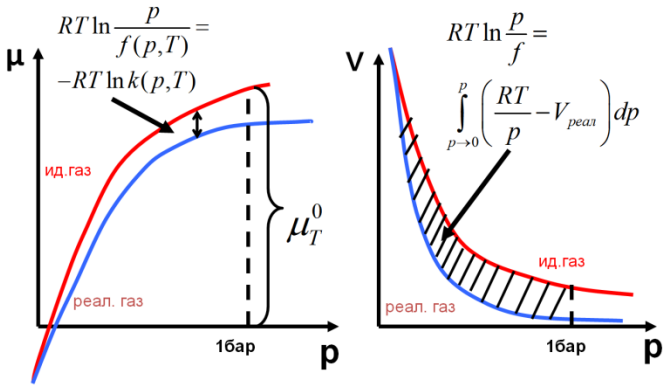


Рис. 6. 5 Методы расчета фугитивности.

Любой реальный газ превращается в идеальный при низких давлениях. Посчитаем разницу между $\mu_{\text{реального}}$ и $\mu_{\text{идеального}}$ при каком-то давление p и температуре T. Представим её в виде интеграла.

$$\{\mu_{\text{реал}}-\mu_{\text{ид}}\}(T,p)=\int_{p\to0}^{p}\left\{\left(\frac{\partial\mu_{\text{реал}}}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial\mu_{\text{ид}}}{\partial p}\right)_T\right\}dp=\int_{p\to0}^{p}\left\{V_{\text{реал}}-\frac{RT}{p}\right\}dp$$

Когда давление стремится к нулю реальный газ превращается в идеальный. При этом две производные, стоящие под знаком интеграла, равны друг другу. На верхнем пределе получается нужная нам разность.

$$\{\mu_{\text{реал}}-\mu_{\text{ид}}\}=\mu^o_{T(\text{реал})}+RTln\frac{f(p)}{p^o}-\mu^o_{T(\text{ид})}-RTln\frac{p}{p^o}=RTln\frac{f}{p} \qquad (6.19)$$

На левом графике на Рис. 6. 5 изображена зависимость химических потенциалов от давления. Когда p мало, реальный и идеальный газ (синяя и красная кривая) сливаются. Когда мы повышаем давление, начинается различный ход красной и синей кривой. Разница между химическими потенциалами – разница красной и синей кривых. Интеграл, который мы пытаемся посчитать, равен площади между кривыми на графике справа (Рис. 6. 5). Для идеального газа производную мы можем посчитать, а для реального газа придется измерить зависимость объёма от давления при постоянной температуре. После этого считаем интеграл, который равен разности химических потенциалов. Зная эту разницу, по уравнению (6.19) можно рассчитать фугитивность. Этот экспериментальный метод определения фугитивности газов является основным. Альтернатива – подбор уравнения состояния, расчет производной и численный расчет. Как правило, совмещают оба способа. Сначала определяют экспериментальные точки, потом придумывают эмпирическое уравнение, которое хорошо эти точки описывает, и строят синюю кривую.

Таблица 6. 1 Зависимость фугитивности CO от давления (T= 273 K).

p, бар	*f, бар*
1	*0.99*
50	*48.6*
100	*95.4*
300	*298*
500	*548*
1000	*1778*

В таблице 6.1 приведены значения фугитивности CO при различных давлениях. Сначала давление выше, чем фугитивность, потом с некоторой точки они поменялись местами, кривые пересеклись. То есть зависимость может быть сложной, и для разных газов она разная. Но в любом случае интеграл взять можно и можно рассчитать фугитивности.

Условия химического равновесия

Рассмотрим задачу о химическом равновесии. Есть реакция димеризации азота. Температура и давление в нашей системе постоянны. Система закрытая.

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Мы рассматриваем самопроизвольный процесс превращения NO_2 в N_2O_4 . Т.к. процесс самопроизвольный, реакция должна сопровождаться убылью энергии Гиббса системы (Рис. 6. 6). Когда она придет в свой минимум, будет наблюдаться равновесие в этой реакции. Прекратится образование NO_2 и N_2O_4, концентрации и давление во времени станут постоянными. Вспомним выражение для энергии Гиббса (6.5). Для закрытой системы все слагаемые равны нулю кроме последнего ($-TdS_i$). Для того, чтобы расписать самопроизвольное изменение энергии Гиббса за счет химической реакции, представим нашу систему как псевдооткрытую. Представим химическую реакцию как одновременное изъятие из системы NO_2 и добавление в систему N_2O_4, согласно стехиометрии. При этом общее количество азота и кислорода в системе не меняется ($2dn_{N_2O_4} = -dn_{NO_2}$). Запишем изменение энергии Гиббса.

$$(dG)_{p,T} = \mu_{N_2O_4} dn_{N_2O_4} + \mu_{NO_2} dn_{NO_2} = \left(\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2}\right) dn_{N_2O_4} \leq 0$$

dG – изменение энергии Гиббса системы в целом. Величина ΔG называется изменением энергии Гиббса химической реакции ($\Delta G = \mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2}$). Тогда соотношение между ними имеет вид.

$$dG_{\text{сист}} = \Delta G_{\text{реак}}\, dn_{N_2O_4} \qquad (6.20)$$

Изменение количества молей продукта ($dn_{N_2O_4}$), пока реакция идет слева направо, положительно. В самопроизвольном процессе $dG_{\text{сист}} < 0$, значит, химический потенциал реагентов больше химического потенциала продуктов ($\Delta G_{\text{реак}} < 0$). Равновесие

наступит, когда они выровняются. Это и есть условие химического равновесия ($\mu_{N_2O_4} = 2\mu_{NO_2}$).

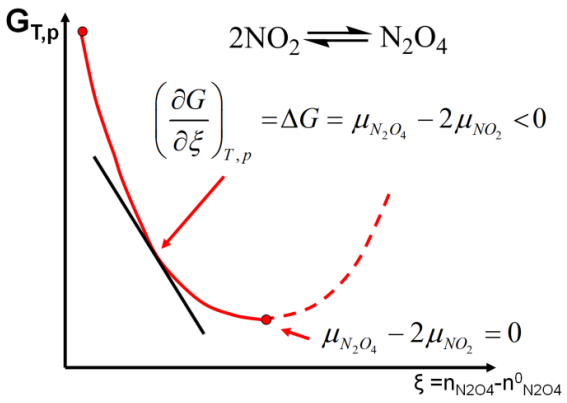


Рис. 6. 6 Самопроизвольное течение химической реакции.

График на Рис. 6. 6 показывает зависимость энергии Гиббса системы при постоянной температуре и давлении от количества вещества продукта реакции. Иногда, при рассмотрении химических реакций, вводят так называемую химическую переменную ξ. Пока реакция идет самопроизвольно, энергия Гиббса системы падает. Дальше система приходит в точку, где сравняются химические потенциалы продуктов и реагентов – это равновесие. По пунктирной линии (Рис. 6. 6) реакция не пойдет, так как уже находится в минимуме. Если и пойдет, то самопроизвольно скатится в обратную сторону. Если в системе слишком много продукта, он начнет разлагаться с образованием реагента.

Мы получили общие выражения для любой химической реакции. Условие химического равновесия — это равенство химических потенциалов продуктов и реагентов. Где, a и b – это стехиометрические коэффициенты.

$$\sum a_i \cdot \mu_{i,\text{прод}} = \sum b_i \cdot \mu_{i,\text{реаг}} \tag{6.21}$$

Ни слова не было сказано о скоростях реакций. Может быть скорость равна нулю, но все равно существует точка равновесия и условие равновесия. Точно такое же условие можно получить в системах с постоянной температурой и постоянным объёмом, если использовать энергию Гельмгольца вместо энергии Гиббса. Мы можем расписать химические потенциалы для идеальных газов через стандартные химические потенциалы и через логарифмы давления (6.17), тогда из условия равновесия (6.21) получим константу равновесия.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 7. Характеристические функции. Уравнение Гиббса-Гельмгольца

Основные характеристические функции и их естественные переменные

Функции U,S,H,G,F являются характеристическими только в том случае, если они представлены в виде функций от естественных переменных.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - TdS_i \tag{7.1}$$

Например, энергия Гиббса является убывающей функцией в том случае, когда процесс самопроизвольно идет к состоянию равновесия в системе с фиксированной температурой, давлением и количеством вещества ($(dG)_{T,p,n} = -TdS_i \leq 0$). В этом заключается главное свойство характеристических функций. Производные характеристической функции являются параметрами системы. Производная по температуре имеет чёткий физический смысл $\left(\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S\right)$, производная по давлению тоже имеет чёткий физический смысл $\left(\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V\right)$. Это также важное свойство характеристических функций. Для нас наиболее важно поведение характеристических функций в самопроизвольном процессе.

$$(dG)_{T,p,n} \leq 0;\ (dH)_{S,p,n} \leq 0;\ (dF)_{T,V,n} \leq 0;\ (dU)_{S,V,n} \leq 0$$

Для понимания свойств химического потенциала полезно вспомнить формулу (7.2).

$$G = \sum_i \mu_i n_i \tag{7.2}$$

Для однокомпонентной системы химический потенциал — это мольная энергия Гиббса $\left(\mu = \frac{G}{n}\right)$. Если процесс квазистатический, то химический потенциал – это частная производная энергии Гиббса по количеству вещества данного компонента при постоянных температуре, давлении и количеству вещества всех остальных компонентов.

Представим, что в систему, содержащую большое количество вещества всех компонентов, и в которой поддерживаются постоянными температура и давление, добавляют 1 моль первого компонента. Тогда, производная $\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_{j\neq 1}}$ приближенно равна увеличению энергии Гиббса при добавлении первого компонента. Можно записать следующее выражение ($n_1, \dots n_k \gg 1$):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \approx \frac{G(n_1, \dots n_i + 1, \dots n_k) - G(n_1, \dots n_i, \dots n_k)}{1}$$

Понятие химической переменной

Рассмотрим реакцию (Рис. 7. 1). Температура в ходе реакции постоянна. Внешнее давление равно внутреннему и в ходе реакции не изменяется. По мере протекания

реакции димеризации NO_2, поршень пойдет вниз, поскольку количество молекул в системе будет уменьшаться. Объём будет сокращаться, а давление будет оставаться постоянным. Причем, мы предполагаем, что это квазистатический процесс. Химическая реакция не закончилась, значит еще можно понизить энергию Гиббса этой системы. Это приводит к производству энтропии, уменьшению энергии Гиббса и по второму закону должно происходить самопроизвольно.

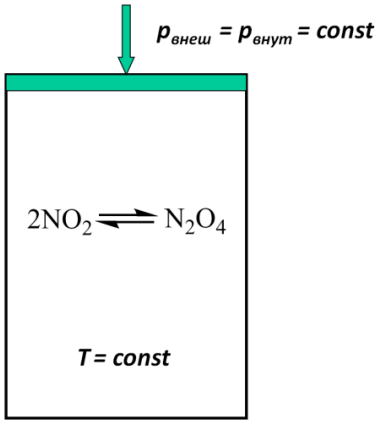


Рис. 7. 1 Димеризация NO_2.

Когда реакция закончится, поршень окончательно остановится, и наступит химическое равновесие. В этот момент энергия Гиббса станет равной нулю. Мы не обсуждаем время реакции и то, как скоро наступит равновесие. Энергия Гиббса системы может быть представлена следующим образом:

$$dG_{\text{сист}} = \Delta G_{\text{реак}} d\xi = \left(\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2}\right) d\xi \tag{7.3}$$

Величина ξ – химическая переменная ($d\xi = dn_{N_2O_4}$). При самопроизвольном протекании реакции ($d\xi > 0$) необходимо, чтобы энергия Гиббса системы уменьшалась ($dG_{\text{сист}} < 0$; $\Delta G_{\text{реак}} < 0$). Значит, сумма химических потенциалов продуктов должна быть больше суммы химических потенциалов реагентов $\left(\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} < 0\right)$.

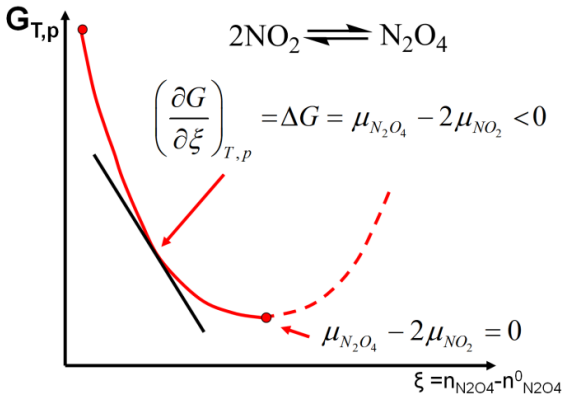


Рис. 7. 2 Самопроизвольное протекание химической реакции.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

На Рис. 7. 2 красная линия — это энергия Гиббса системы. Производная энергии Гиббса в точке $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ – тангенс угла наклона черной линии. Она равна разнице двух химических потенциалов.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_{\text{реак}} = \left(\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2}\right)$$

Пока энергия Гиббса в ходе реакции убывает, тангенс угла наклона отрицательный $\left(\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0\right)$. Когда система придет в минимум черная линия будет параллельна оси X, т.е. производная будет равна нулю, наступит равновесие. По пунктирной линии система самопроизвольно уже не пойдет, потому что производная будет положительна. Если мы начнем двигаться справа, то нужно поменять местами продукты и реагенты, пойдет обратная реакция.

Производство энтропии за счет химической реакции.

$$dS_i = \frac{(dG)_{T,p,n}}{T} = -\frac{\Delta G}{T} d\xi \tag{7.4}$$

Можно рассчитать dS_i по формуле (7.4) в том случае, когда в системе идет только химическая реакция, а все остальное уже в равновесии. Обычно в термодинамике необратимых процессов сразу вводят время. Определим понятие скорости производства энтропии σ.

$$\sigma = \frac{dS_i}{dt} = -\frac{\Delta G}{T}\frac{d\xi}{dt} = \frac{A}{T}\upsilon \tag{7.5}$$

Производная $\frac{d\xi}{dt}$ – это обычная измеримая скорость химической реакции υ. Величина A – это сродство химической реакции ($\Delta G = -A$). ΔG самопроизвольной реакции всегда отрицательна, следовательно, сродство – положительно.

Уравнение изотермы химической реакции, константа химической реакции

Запишем химические потенциалы для участников реакции, считая их идеальными газами.

$$\mu_{N_2O_4} = \mu^o_{N_2O_4}(p = 1\text{бар}, T) + RTln\frac{p_{N_2O_4}}{p^o_{N_2O_4} = 1\text{бар}}$$

$$\mu_{NO_2} = \mu^o_{NO_2}(p = 1\text{бар}, T) + RTln\frac{p_{NO_2}}{p^o_{NO_2} = 1\text{бар}}$$

Теперь подставим эти выражения в уравнение для изменения энергии Гиббса системы (7.3).

$$G_{\text{сист}} = \Delta G_{\text{реак}} d\xi = \left(\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2}\right)d\xi = \tag{7.6}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$= \left\{ \left(\mu^o_{NO_2} - 2\mu^o_{NO_2}\right) + RTln\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^2_{NO_2}} \cdot \frac{{p^o_{NO_2}}^2}{p^o_{N_2O_4}}\right)\right\} d\xi$$

Все стандартные давления равны 1 бар. Нельзя забывать сомножитель стандартных давлений $\frac{{p^o_{NO_2}}^2}{p^o_{N_2O_4}}$, он обеспечивает безразмерность логарифма. Давления в формулу (7.6) подставлять нужно в барах. Величина $\Delta G^o_{\text{реак}} = \mu^o_{NO_2} - 2\mu^o_{NO_2}$ называется стандартной энергией Гиббса химической реакции. Стандартная энергия Гиббса соответствует реакции, в которой продукты и реагенты находятся под давлением 1 бар. Давления под логарифмом $\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^2_{NO_2}}\right)$ в уравнении (7.6) — это давления в ходе химической реакции. В каждый момент времени в системе есть какое-то давлением N_2O_4 и какое-то давление NO_2. При движении вниз по красной линии (Рис. 7. 2), в системе постепенно уменьшается количество NO_2, и увеличивается количество N_2O_4. При этом количество азота и кислорода в системе не изменяется. Производная $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ при движении по линии уменьшает уровень наклона, т. к. слагаемое, учитывающее давление участников реакции в формуле (7.6) увеличивается (давление продуктов растет, а реагентов – падает).

Величина ΔG меньше нуля, иначе реакция самопроизвольно не пойдет. Иногда судят о возможности самопроизвольного протекания процесса по знаку стандартной энергии Гиббса (меньше 0 – протекает самопроизвольно). Такой подход неверен. Любую химическую реакцию можно сделать самопроизвольной, при любом ΔG^0_T за счет второго слагаемого (7.6). В уравнении, описывающего систему, в которой очень много реагента и практически нет продукта, второе слагаемое (7.6) будет сильно отрицательно и в сумме даже с положительной ΔG^o_T даст отрицательную величину. Реакция станет самопроизвольной. По ΔG^o_T можно делать выводы о самопроизвольном протекании реакции только в случае равенства давлений всех участников реакции 1 бар. Для химиков такие системы обычно не представляют интерес. ΔG_T может быть меньше нуля, но при этом реакция не пойдет по кинетическим причинам. С помощью второго закона мы можем понять, что реакция пойдет самопроизвольно, но мы не знаем насколько быстро она пойдет, может быть со скоростью 1 моль в год.

В точке минимума на графике (Рис. 7. 2) выполняется следующее равенство.

$$\Delta G^o_{\text{реак}} = -RTln\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^2_{NO_2}} \cdot \frac{(p^o_{NO_2})^2}{p^o_{N_2O_4}}\right) = -RTlnK \qquad (7.7)$$

В формуле (7.7) под знаком логарифма указаны давления, которые установились в системе в точке равновесия. Тогда выражение под логарифмом превращаются в константу равновесия (7.7). Обычно константа равновесия, приведенная в литературе, имеет размерность. В нашем случае константа безразмерная, она называется термодинамической константой равновесия. Давления подставляем только в барах.

$$e^{-\frac{\Delta G_T^o}{RT}} = K = \frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \cdot \frac{(p_{NO_2}^o)^2}{p_{N_2O_4}^o} \quad (7.8)$$

Выражение (7.6) называется уравнением изотермы химической реакции. Однако это понятие часто расширяют с помощью выражений (7.7) и (7.8). Уравнение изотермы позволяет следить за протеканием самопроизвольной химической реакции.

На данном этапе мы можем записать изотерму химической реакции только для газовых реакций. Мы не знаем выражений для химических потенциалов других систем. Свойства константы равновесия обусловлены левой частью выражения (7.8). Ранее мы записывали вид химического потенциала для реальных газов:

$$\mu(T,p) = \mu_T^o + RTln\frac{f(p)}{p^o}$$

Запишем выражение для константы равновесия реакции, в которой участвуют реальные газы.

$$e^{-\frac{\Delta G_T^o}{RT}} = K_f = \frac{f_{N_2O_4}}{f_{NO_2}^2} \cdot \frac{(p_{NO_2}^o)^2}{p_{N_2O_4}^o} \quad (7.9)$$

Константы K и K_f равны между собой. Вспомним, что в выражениях для химического потенциала идеальных и реальных газов, нами был принят один и тот же стандартный химический потенциал μ_T^o. Это приводит к тому, что ΔG^0_T для реакций с участием идеальных и реальных газов одинаковое. Значит, и константа равновесия при переходе от идеального газа к реальному не изменяется.

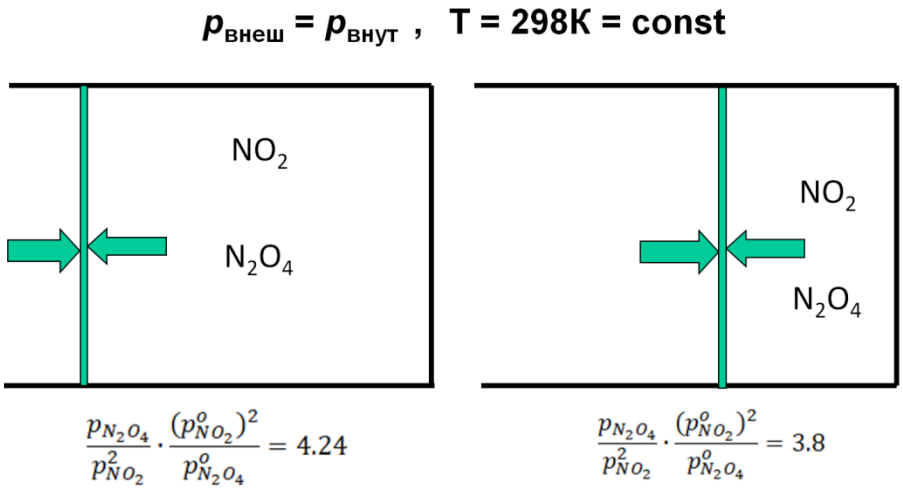


Рис. 7. 3 Изменение давления в газовой реакции.

Вернемся к нашему примеру. Продукты и реагенты – идеальные газы. Система достигла состояния равновесия. Измерили давления и рассчитали константу K=4,24 (7.8). Теперь мы увеличиваем внешнее давление, поршень двигается в правую сторону. Мы по-прежнему в состоянии равновесия. Измерили новые установившиеся давления продуктов и реагентов. Рассчитали константу равновесия K=3,8 (7.8). Рассчитанные

константы равновесия не совпали. Значит, неправильно её считаем. Мы не имеем права считать ее через давление, наши газы перестали быть идеальными. То есть константа по-прежнему равняется 4,24, но мы неправильно считаем правую часть уравнения (7.8). Рассчитаем фугитивности продуктов и реагентов и подставим в формулу (7.9). Получится, что константа равняется 4,24. В какой момент нужно начинать измерять фугитивности, а не давления? Нужно считать фугитивность при разных давлениях и определить, в какой момент газ перестает быть идеальным. В нормальной химической практике это представляет трудную практическую задача, но она должна быть выполнена, если вы хотите рассчитать константу равновесия при относительно высоких давлениях. Например, для CO при давлении порядка 4 бара нужно уже задуматься о расчете фугитивности. Даже при атмосферном давлении поправка может быть около 5%. Константы равновесия одинаковые, потому что одинаковые стандартные энергии Гиббса химической реакции для реальных и идеальных газов. Льюис не решил проблему перехода к реальным газам от идеальных, поскольку посчитать фугитивности очень сложно. Но получились очень удобные уравнения для химических потенциалов. Константой равновесия, найденной в справочнике можно пользоваться для реальных и для идеальных газов, также для любых промежуточных ситуаций, когда, например, продукт ещё идеальный, реагент уже стал реальным.

Зависимость константы химической реакции от температуры, уравнение Гиббса-Гельмгольца, уравнение изобары химической реакции

Как зависит константа химической реакции от температуры? Напишем уравнение для энергии Гиббса, воспользовавшись определением энтальпии.

$$G = U + pV - TS = H - TS \tag{7.10}$$

Запишем фундаментального уравнения Гиббса для G для закрытой системы в состоянии равновесия.

$$dG = -SdT + Vdp$$

Энтропию можно выразить через соответствующую частную производную.

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

Подставим это выражение в формулу (7.10). Затем, перенесем последнее слагаемое влево и разделим на T^2.

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{H}{T^2}$$

В левой части полученного выражения стоит производная от произведения.

$$-\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{H}{T^2} \tag{7.11}$$

Выражение (7.11) называется уравнения Гиббса-Гельмгольца. Также можно вывести другую форму этого уравнения через энергию Гельмгольца.

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} \tag{7.12}$$

Если мы возьмем не энергию Гиббса системы (7.11), а, например, энергию Гиббса химической реакции, то все будет так же. Напишем уравнение для стандартного изменения энергии Гиббса химической реакции.

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H^o}{T^2} \tag{7.13}$$

Подставим в выражение (7.13) ΔG^o из уравнения (7.7).

$$\left(\frac{\partial ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2} \tag{7.14}$$

Выражение (7.14) называется уравнением изобары химической реакции. Оно описывает зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Индекс T у ΔH_T^o означает, что производная от константы берется в точке при этой температуре. Если энтальпия больше нуля, то константа при повышении температуры будет расти, если энтальпия меньше нуля, то константа будет падать. Если прямая реакция эндотермическая, то обратная будет экзотермическая, поэтому количество экзотермических и эндотермических реакций одинаково.

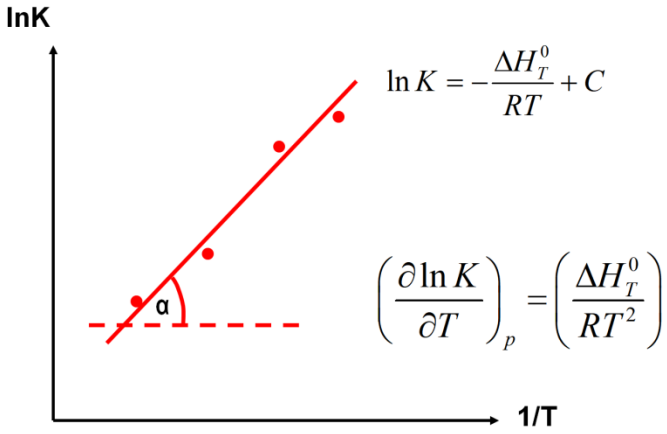


Рис. 7. 4 Изобара химической реакции.

Определим константу равновесия химической реакции экспериментально при нескольких температурах (Рис. 7. 4). Чаще всего определяют для идеального газа, чтобы сразу из измерений получить константу. Для того чтобы провести прямую линию по точкам, нам нужно перейти от дифференциальной формы изобары (7.14) к интегральной. В простейшем варианте это делается в предположении, что энтальпия химической реакции не зависит от температуры.

$$ln\frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} dlnK = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^o}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_T^o}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H_T^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (7.15)$$

На Рис. 7. 4 энтальпия имеет отрицательный знак. На самом деле энтальпия химической реакции зависит от температуры (Закон Кирхгофа: $\left(\frac{\partial \Delta H^o}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p$). Для еще более точного расчета можно учесть, что и сама ΔC_p зависит от температуры. И, например, для двигателя космического корабля нужно все эти зависимости учитывать.

Зависит ли константа равновесия от давления? Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса реакции. Стандартность означает, что константа заранее рассчитывается для стандартного состояния (с конкретным значением энергии при давлении 1 бар). Значит, константа равновесия реакции с участием газов не зависит от внешнего давления. Неважно идеальный газ или реальный.

Условия фазового равновесия

Фазовое равновесие. Фаза – однородная часть гетерогенной системы. Например, система состоит из твердого вещества и жидкости, тогда у нас две фазы: одна твердая фаза, другая жидкая. Каждая фаза сама по себе однородная, но они разделены поверхностью раздела. Таких фаз в системе может быть бесконечно много. Компоненты общие для всей системы.

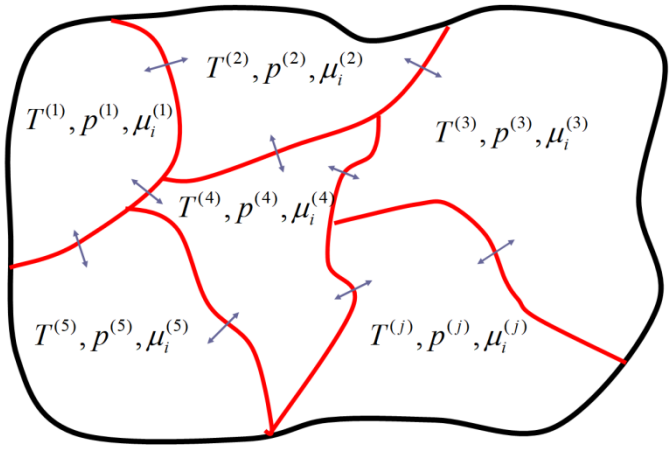


Рис. 7. 5 Гетерогенная система.

Рассмотрим Рис. 7. 5. Черной линией обведена вся система. Области, отделенные красной линией, – это фазы. Каждая фаза характеризуется температурой, давлением и

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

химическим потенциалом. Зафиксируем объём, энтропию системы и количество вещества всех компонентов. Тогда характеристической функцией становится внутренняя энергия, т.е. мы придем в точку равновесия, когда прекратит меняться внутренняя энергия $\left((dU)_{V,S,n_i} = 0\right)$. Она должна в самопроизвольном процессе уменьшаться. Компонентов в системе много, и у каждого есть свой химический потенциал, который имеет разное значение в разных фазах ($\mu_i{}^{(1)}, \mu_i{}^{(2)}, \mu_i{}^{(3)}, \ldots$). При самопроизвольном процессе в системе тепло от больших температур потечет к меньшим, через красные границы начнется теплообмен. Фазы, в которых давление больше, начнут вытеснять фазы, в которых давления меньше, уменьшая их объём, увеличивая собственный объём. А компоненты начнут переходить из фазы в фазу, искать, где химический потенциал будет минимальным. При этом такие переходы меняют химический потенциал фаз и энергию системы. Когда все это прекратится, будет достигнуто фазовое равновесие в системе. В данном случае нас не интересует энергия Гиббса, поскольку мы должны наложить условия постоянства температуры, давления и количества вещества. Состояние равновесия в данной системе наступит, когда все температуры и давления по всем фазам сравняются и все химические потенциалы каждого компонента в каждой фазе станут одинаковыми.

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = T^{(3)} = \cdots \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = p^{(3)} = \cdots \\ \mu_i{}^{(1)} &= \mu_i{}^{(2)} = \mu_i{}^{(3)} = \cdots \end{aligned} \tag{7.16}$$

Запишем выражение для изменения внутренней энергии всей системы при условии, что параметры S, V, n фиксированы. Предположим, что каждая фаза сама по себе уже находится в состоянии равновесия. Тогда мы можем записать следующее выражение.

$$(dU)_{V,S,n_i} = dU^{(1)} + dU^{(2)} + \cdots = T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \sum_i \mu_i{}^{(1)}dn_i{}^{(1)} +$$

$$+T^{(2)}dS^{(2)} - p^{(2)}dV^{(2)} + \sum_i \mu_i{}^{(2)}dn_i{}^{(2)} + \cdots = 0$$

Хотя процессы неравновесные, мы не дописываем производство энтропии $-TdS_i^{(n)}$. Поскольку в каждой фазе все меняется так, как будто идет равновесный процесс, вся неравновесность заключается в переходах между фазами. Верхний индекс означает фазу. Необходимое и достаточное условие для того чтобы полный дифференциал обратился в ноль – все частные производные должны обернуться в ноль. Тогда все производные в полученном уравнении должны обратиться в ноль, то есть температура, давление и химические потенциалы всех фаз должны стать равными нулю, но этого не может быть. Это было бы верно, если бы все переменные были независимы, а ведь здесь они связаны дополнительным условием.

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} + dS^{(3)} + \cdots = 0$$

$$dV = dV^{(1)} + dV^{(2)} + dV^{(3)} + \cdots = 0$$

$$dn_i = dn_i{}^{(1)} + dn_i{}^{(2)} + dn_i{}^{(3)} + \cdots = 0$$

Можно выразить изменение энтропии, объёма и количества веществ для первой фазы и подставить в уравнение для $(dU)_{V,S,n_i}$.

$$dS^{(1)} = -dS^{(2)} - dS^{(3)} - \cdots$$

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)} - dV^{(3)} - \cdots$$

$$dn_i{}^{(1)} = -dn_i{}^{(2)} - dn_i{}^{(3)} - \cdots$$

$$(dU)_{V,S,n_i} = \sum_{n=2} \left(T^{(n)} - T^{(1)}\right) dS^{(n)} - \left(p^{(n)} - p^{(1)}\right) dV^{(n)} + \sum_i (\mu_i{}^{(n)} - \mu_i{}^{(1)}) dn_i{}^{(n)} = 0$$

Значит, что в состоянии равновесия температуры, давления, количество вещества всех компонентов всех фаз одинаковые. Это не абсолютный экстремум, а условный. То есть dU не абсолютно равно нулю, а оно равно при условии, что S, V и n не изменяются.

Лекция 8. Фазовое равновесие. Уравнение Клаузиуса-Клайперона

Уравнение изотермы и изобары химической реакции

$$\Delta G = \Delta G_T^o + RTln\frac{\prod p^{\nu_i}{}_{\text{прод}}}{\prod p^{\nu_j}{}_{\text{реаг}}} \cdot \left(\frac{\prod p^{\nu_j}{}_{\text{реаг}}}{\prod p^{\nu_i}{}_{\text{прод}}}\right)^o \tag{8.1}$$

Если мы рассматриваем реальные газы, то вместо давления используется фугитивность. Для твердофазных реакций или реакций с участием жидкостей изменится вид последнего слагаемого, которое мы получим позже. Если реакция самопроизвольна, то выражение (8.1) меньше 0, оно равно нулю в случае термодинамического равновесия. В таком случае в уравнение (8.1) нужно подставлять давления или фугитивности, установившиеся на момент равновесия. В момент равновесия введем обозначение термодинамической константы равновесия K, и из 8.1 получим:

$$\Delta G^o_{\text{реак}} = -RTln\frac{\prod p^{\nu_i}{}_{\text{прод}}}{\prod p^{\nu_j}{}_{\text{реаг}}} \cdot \left(\frac{\prod p^{\nu_j}{}_{\text{реаг}}}{\prod p^{\nu_i}{}_{\text{прод}}}\right)^o = -RTlnK$$

$$e^{-\frac{\Delta G_T^o}{RT}} = K$$

Изобара химической реакции. Ещё один способ определения энтальпии химической реакции.

$$\left(\frac{\partial lnK}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2} \tag{8.2}$$

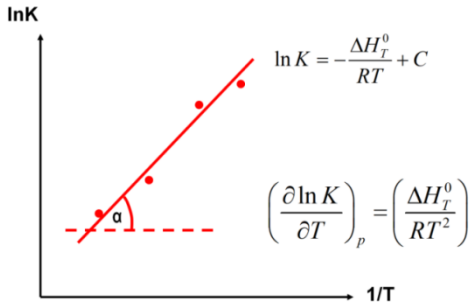


Рис. 8. 1 Изобара химической реакции.

На Рис. 8. 1по красным точкам проводим прямую линию, мы проинтегрировали выражение при условии, что ΔH не зависит от температуры. По оси X для удобства отложена $\frac{1}{T}$. С ростом температуры константа равновесия уменьшается ($\Delta H_T^o < 0$). В реальном случае обычно нельзя однозначно провести прямую, и приходится учитывать зависимость энтальпии от температуры (закон Кирхгофа). В небольшом интервале температур можно принять, что энтальпия не зависит от температуры. При изменении температуры энтальпия может менять свой знак, значит, константа в одном температурном интервале с увеличением температуры может расти, а в другом падать.

Тогда будет точка, в которой энтальпия реакции равна нулю. Такие эффекты можно наблюдать, когда энтальпия не очень большая, примерно 10 кДж/моль.

Условия фазового равновесия

Определение условия фазового равновесия. Запишем выражение для внутренней энергии закрытой системы.

$$(dU)_{V,S,n_i} = TdS - pdV - TdS_i$$

По условию задачи у нас в этой системе энтропия и объём не меняются. dU не равно нулю, поскольку система в целом еще не пришла в состояние равновесия, значит, будет производится энтропия ($(dU)_{V,S,n_i} = -TdS_i < 0$). Разные фазы большой системы сжимаются и расширяются за счет того, что они имеют разные давления, они передают друг другу тепло, потому что температуры не одинаковые, и компоненты переходят из одних фаз в другие. Внутреннюю энергию системы можно представить, как сумму энергий фаз, учитывая, что в каждой фазе наступило равновесие.

$$(dU)_{V,S,n_i} = dU^{(1)} + dU^{(2)} + \cdots = -TdS_i \tag{8.3}$$

$$dU^{(1)} = T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \sum_i \mu_i{}^{(1)} dn_i{}^{(1)}$$

Верхний индекс означает фазу. Хотя система закрытая, каждая фаза может менять свою массу, количество вещества своих компонентов, то есть эта фаза открыта (через границы фаз есть обмен). Но система в целом изолирована, с окружающей средой обмен нет. Производство энтропии моделируется следующим образом: есть равновесие для каждой отдельной фазы, а все вместе они моделируют процессы между различными фазами. Теперь, записав выражение для $(dU)_{V,S,n_i}$ (8.3) будем искать условия, при которых оно обратится в ноль.

$$(dU)_{V,S,n_i} = \sum_{n=1} \left(T^{(n)}dS^{(n)} - p^{(n)}dV^{(n)} + \sum_i \mu_i{}^{(n)} dn_i{}^{(n)} \right) = 0$$

Мы ищем условный минимум dU при условии, что энтропия всей системы постоянна, постоянны также объём и количество вещества. Здесь бессмысленно искать полный минимум внутренней энергии, т.к. в этом случае температура всех фаз будет равна нулю, и все давления также будут равны нулю. Необходимо воспользоваться методом неопределенных множителей Лагранжа.

Упростим задачу, оставим только две фазы и два компонента (Рис. 8. 2). Запишем изменение внутренней энергии системы.

$$dU = dU^{(1)} + dU^{(2)} = T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \mu_1{}^{(1)} dn_1{}^{(1)} + \mu_2{}^{(1)} dn_2{}^{(1)} \tag{8.4}$$

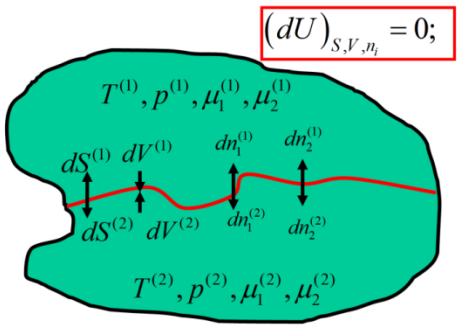


Рис. 8. 2 Двухфазная система с постоянными S, V, n_i.

Энтропия, объём и количество компонентов во всей системе должно быть постоянным. Значит, изменения энтропии, объёма и количества разных компонентов в фазах связаны между собой.

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0$$

$$dV = 0;\ dn_1 = 0;\ dn_2 = 0$$

$$dS^{(1)} = -dS^{(2)};\ dV^{(1)} = -dV^{(2)};\ {dn_1}^{(1)} = -{dn_1}^{(2)};\ {dn_2}^{(1)} = -{dn_2}^{(2)}$$

Выразим изменения параметров второй фазы через изменение параметров первой фазы и подставим в уравнение (8.4).

$$dU = \left(T^{(1)} - T^{(2)}\right)dS^{(1)} - \left(p^{(1)} - p^{(2)}\right)dV^{(1)} +$$

$$+\left({\mu_1}^{(1)} - {\mu_1}^{(2)}\right){dn_1}^{(1)} + \left({\mu_2}^{(1)} - {\mu_2}^{(2)}\right){dn_2}^{(1)} = 0$$

И поскольку $dS^{(1)}$, $dV^{(1)}$, ${dn_1}^{(1)}$, ${dn_2}^{(1)}$ могут свободно меняться, то необходимым и достаточным условием того, что dU равно нулю, является равенство всех скобок нулю. Значит, температуры и давления двух фаз равны, химические потенциалы равны покомпонентно.

$$T^{(1)} = T^{(2)};\ p^{(1)} = p^{(2)};\ {\mu_1}^{(1)} = {\mu_1}^{(2)};\ {\mu_2}^{(1)} = {\mu_2}^{(2)}$$

Если бы фаз было больше, или если компонентов было бы больше, ничего бы не изменилось. При химическом равновесии сумма химических потенциалов продуктов равна сумме химических потенциалов реагентов, с учетом коэффициентов. А для фазового равновесия химические потенциалы каждого компонента во всех фазах равны.

Основные варианты фазового равновесия. Голубая фаза (Рис. 8. 3, 1) - жидкая вода, над ней водяной пар. Запишем условие равновесия.

$$T^{\text{ж}} = T^{\text{пар}};\ p^{\text{ж}} = p^{\text{пар}};\ \mu_{H_2O}^{\text{ж}} = \mu_{H_2O}^{\text{пар}}$$

Давление жидкой воды — это давление над её поверхность. Если из замкнутого объёма сначала удалить все газы и добавить воду, то образуется насыщенный пар, и именно он будет давить на поверхность воды, тогда это действительно чистое фазовое равновесие. Теперь представим пруд летом, на поверхность воды будет давить не давление насыщенного пара воды, а давление насыщенного пара плюс вся атмосфера, это не совсем чистое фазовое равновесие.

Второй пример (Рис. 8. 3, 2): представим твердый раствор серебра и золота при высокой температуре, пусть на него давит небольшое давление насыщенного пара, состоящего из серебра и золота. Давление над поверхностью твердого вещества – это давление пара. У нас нет химического потенциала золото + серебро, нужно записывать их отдельно.

$$T^{\text{тв}} = T^{\text{пар}};\ p^{\text{тв}} = p^{\text{пар}};\ \mu_{Ag}^{\text{тв}} = \mu_{Ag}^{\text{пар}};\ \mu_{Au}^{\text{тв}} = \mu_{Au}^{\text{пар}}$$

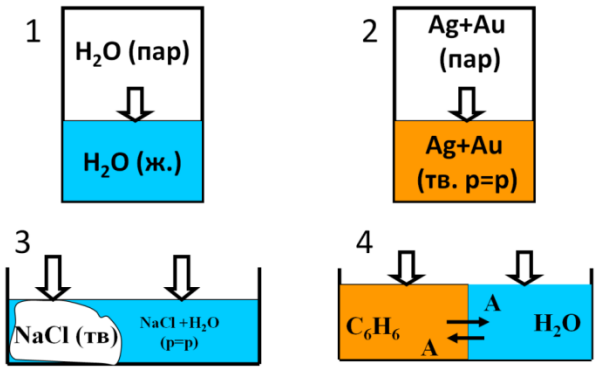


Рис. 8. 3 Испарение (1), сублимация (2), растворение (3), экстракция (4).

Третий пример (Рис. 8. 3, 3): твердая соль NaCl и раствор NaCl в воде. На обе фазы сверху давит какое-то одинаковое давление, это может быть атмосферное давление или какой-то пресс. Нас пока не волнует, диссоциировал ли NaCl в растворе. Есть понятие химического потенциала NaCl в растворе. У нас есть потенциал жидкой воды. Мы знаем, что NaCl не образует никаких кристаллов сольватов с водой, воды в твердой соли нет. Значит, не будет равенства$\mu_{H_2O}^{\text{р-р}} = \mu_{H_2O}^{\text{тв}}$.Этот случай Гиббс назвал случаем возможного компонента. Вода является возможным компонентом в твердой фазе. Если вода попадет в твердую фазу, ее химический потенциал будет больше, чем химический потенциал жидкой воды, и ей сразу нужно будет вернуться в жидкую фазу, потому что это приведет к уменьшению внутренней энергии системы. Соответственно, в равновесии в данном случае воды не должно быть в твердой фазе.

$$T^{NaCl,\text{тв}} = T^{\text{р-р}};\ p^{NaCl,\text{тв}} = p^{\text{р-р}};\ \mu_{NaCl}^{\text{тв}} = \mu_{NaCl}^{\text{р-р}};\ \mu_{H_2O}^{\text{р-р}} < \mu_{H_2O}^{\text{тв}}$$

Если бы был сольват, например, Na_2SO_4, тогда были бы дополнительные уравнения, и оба компонента присутствовали бы в обеих фазах.

Четвертый пример (Рис. 8. 3, 4) – это экстракция, перенос вещества А, например, из органической фазы в воду. Если считать, что бензол не растворим в воде, а вода не растворима в бензоле, тогда бензол - возможный компонент в воде, а вода - возможный компонент в бензоле.

$$T^{H_2O} = T^{C_6H_6};\ p^{H_2O} = p^{C_6H_6};\ \mu_A^{H_2O} = \mu_A^{C_6H_6};\ \mu_{H_2O}^{H_2O} < \mu_{H_2O}^{C_6H_6};\ \mu_{C_6H_6}^{C_6H_6} < \mu_{C_6H_6}^{H_2O}$$

Мы считаем, что для того, чтобы определить условие фазового равновесия, надо использовать в качестве характеристической функции внутреннюю энергию, считать

постоянными энтропию, объём и количество вещества. Рассмотрим ту же самую задачу при других условиях. Характеристической функцией теперь является энергия Гиббса. В этом случае условия будут другие: постоянство T, p, n (Рис. 8. 4). Разные функции дают одни и те же условия фазового равновесия. Равновесие — это геометрическое место точек, у которых одинаковые давление, температура, химические потенциалы по всем фазам. Движемся из точки 1. Мы задали, например, условия постоянства S, V, n, нужно следить за внутренней энергией, искать ее минимум, тогда мы придем в точку 3. Если мы зададим условие постоянства температуры, давления и числа молей, то опять придем к тому же условию фазового равновесия, но конкретные значения давлений, температур и химических потенциалов будут другие.

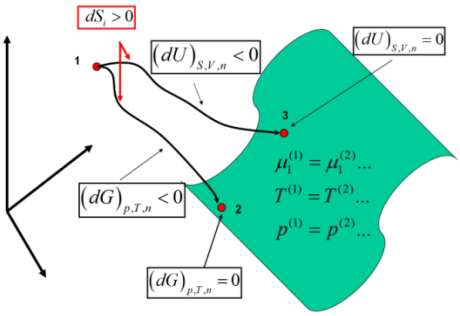


Рис. 8. 4 Самопроизвольное движение к фазовому равновесию.

Мембранное равновесие

Мембранное равновесие (Рис. 8. 5). То же самое, что было в фазовом равновесии, но у одной фазы жёсткая граница (черная линия), поэтому объём этой фазы постоянен ($dV^{(j)} = 0$), через границу может проходить тепло. Давление $p^{(j)}$ не выравнивается при установлении равновесия.

$$p^{(j)} \neq p^{(1)} = p^{(2)} = \cdots$$

Такие же ограничения могут быть наложены на переход некоторых компонентов. Какие-то компоненты могут переходить через границу, какие-то нет ($dn_k^{(j)} = 0$).

$$\mu_k^{(j)} \neq \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \cdots$$

Это приведет к тому, что химический потенциал компонента в этой фазе не выровняется, в отличие от фаз, где нет жесткой границы. Таких фаз с жесткими границами может быть несколько в одной системе.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

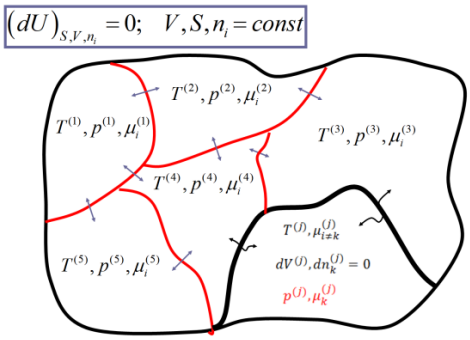


Рис. 8. 5 Мембранное равновесие.

Пример такого равновесия — это осмотическое равновесие. Между двумя фазами есть неподвижная мембрана. Значит, p_1 и p_2 могут быть разными даже в равновесии. Обычно это вода и раствор какого-нибудь вещества в ней, например, высокомолекулярного соединения. Вода свободно перемещается между фазами, а второе вещество не проходит через мембрану.

$$T^{(1)} = T^{(2)};\ p^{(1)} \neq p^{(2)};\ {\mu_1}^{(1)} = {\mu_1}^{(2)};\ {\mu_2}^{(1)} \neq {\mu_2}^{(2)}$$

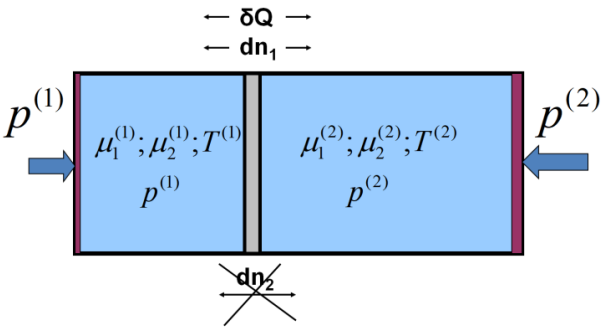


Рис. 8. 6 Осмотическое равновесие.

Самый распространенный пример - это клетка в человеческом организме. Допустим, справа у нас клетка, а слева окружающая среда – вода (Рис. 8. 6). В окружающей среде нет второго компонента. А справа – раствор второго компонента в первом. Вода может свободно проходить через мембрану, а второй компонент заперт в клетке и наружу через мембрану пройти не может. В этом случае вода будет стараться идти в клетку, потому что это приведет к уменьшению внутренней энергии или энергии Гиббса. И для того, чтобы этот поток остановить, придется приложить справа дополнительное давление для установления мембранного равновесия. Это дополнительное давление называется осмотическим.

Историческая формулировка второго закона термодинамики

Мы сформулировали второй закон, вводя функцию состояния, называемую энтропией, изменение которой можно выразить следующим выражением.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i$$

Изначально второй закон был сформулирован иначе. Люди начинали с утверждения о том, что невозможен процесс, единственным результатом которого будет самопроизвольный перенос тепла от менее нагретого, к более нагретому. Это первая формулировка второго закона, которую дали Карно и Клаузиус в начале 19 века.

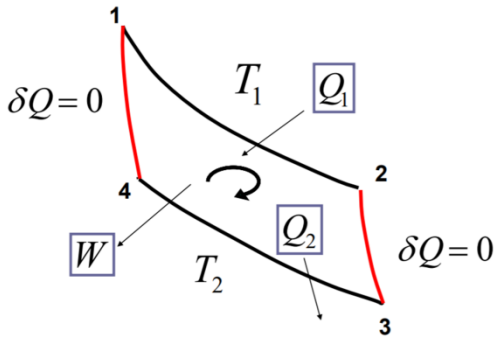


Рис. 8. 7 Цикл Карно.

Рассмотрим цикл Карно (Рис. 8. 7). Это замкнутый цикл, в котором работу совершает идеальный газ. Из точки 1 по кругу возвращаемся в точку 1. От точки 1 к 2 идем по изотерме идеального газа. От 3 к 4 возвращаемся по изотерме идеального газа. Отрезки 2→3 и 4→1 – это адиабаты, на них тепло не может поступать в систему. Цикл Карно связан с двигателями (теплотехника). Тепло вносится в систему при температуре T_1 и удаляется из системы при температуре T_2. Сумма теплот численно равна работе с отрицательным знаком:

$$Q_1 + Q_2 = -W$$

Это равенство берется из первого закона. Если мы вышли из точки 1 и в точку 1 вернулись, то изменение внутренней энергии равно нулю. Карно увидел, что если посчитать тепло в системе, проходя через точки 1→2→3→4, то верно соотношение:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad (8.5)$$

Для изотермического процесса над идеальным газом можно записать:

$$Q_1 = RT_1 ln\frac{V_2}{V_1};\ Q_2 = RT_2 ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = Rln\frac{V_2}{V_1};\ \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = Rln\frac{V_4}{V_3}$$

Т. к. цикл представляет собой две адиабаты и две изотермы можно показать, что $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Тогда сумма энтропий будет равна 0. В результате Карно сформулировал первую формулировку второго закона для своего цикла с идеальным газом. Он показал, что если процесс квазистатический, как в этом цикле Карно, то возникает новая функция состояния и её изменение можно получить по формуле.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

А если цикл работает не квазистатически, то выполняется неравенство.

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Если вдруг это нарушится, тогда по Карно возможен процесс, в котором тепло переносится от холодного тела к горячему. Дальше он показал, что любой процесс на свете можно представить, как совокупность конечного числа циклов Карно. (Лемма Карно).

Коэффициент полезного действия в циклах Карно.

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{8.6}$$

Он зависит только от температур, при которых проходит цикл, температуры нагревателя и температуры холодильника. Карно и Клаузиус предлагали использовать такой цикл в качестве термометра. Будем считать, что T_1 – это, например, температура плавления воды. Измеряем коэффициент полезного действия цикла Карно, рассчитываем любую T_2, и получится температура Кельвина. Если коэффициент полезного действия будет равен единице, значит, мы достигли T_2 равного нулю и это и есть 0 по Кельвину. Конечно, никто такие термометры не использует, но в принципе можно определить температуру по Кельвину с помощью цикла Карно и его коэффициента полезного действия.

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем, уравнение Клаузиуса-Клапейрона

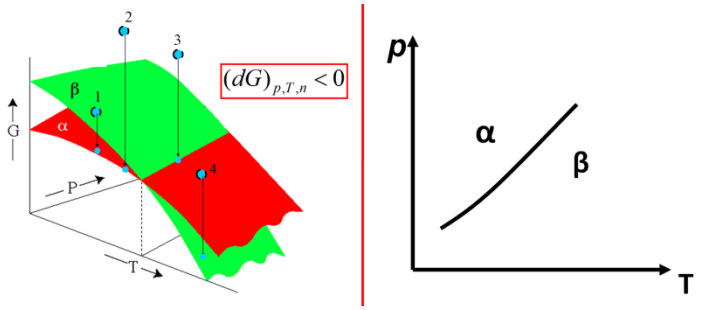


Рис. 8. 8Пространство состояний(слева) и его проекция (слева).

Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Для этого случая в качестве характеристической функции выберем энергию Гиббса. У нее удобные естественные переменные. Постоянство температуры и давления часто встречается на практике. Однокомпонентная система характеризуется температурой, давлением, количеством вещества единственного компонента и его химическим потенциалом. В этом случае для описания равновесия существует уравнение состояния, и достаточно двух переменных, чтобы описать равновесие системы. Например, химический потенциал в состоянии равновесия может быть представлен как функция температуры и давления. Химический потенциал в этом случае –это энергия Гиббса, рассчитанная на 1 моль. В однокомпонентной системе будут разные фазы - жидкость, твердое вещество и газ. В

твердой фазе могут быть несколько модификаций, например, как у фосфора или углерода.

На Рис. 8. 8 (слева) представлена однокомпонентная система, в которой присутствуют две фазы (α и β). В этой системе химический потенциал мы можем представить как функцию температуры и давления. И как всегда есть поверхности равновесия. Голубая точка 2 — это неравновесное состояние системы, в этих условиях система самопроизвольно должна понижать свою энергию Гиббса при постоянной температуре и давлении, двигаться вертикально вниз. Равновесие наступит, когда она достигнет одну из поверхностей (зеленую или красную). Представим, что система достигла зеленой поверхности, но ведь она еще может уменьшить энергию Гиббса (перейти на красную поверхность). В правой части картинки зеленая поверхность лежит ниже красной. Поэтому система должна прийти в состояние равновесия, которому соответствует зеленая фаза. Слева вся зеленая фаза должна превратиться в красную. На линии пересечения поверхностей у фаз одинаковые энергии Гиббса, равные химические потенциалы, соответственно обе фазы могут сосуществовать.

Мы обсуждали фазовое равновесие в гетерогенной системе (Рис. 8. 2), где компоненты переходили через границы. Возможен случай, когда в ходе этих переходов какая-то фаза может погибнуть совсем, если она будет невыгодна, и все компоненты из нее перейдут в соседние фазы. Такая же ситуация происходит на Рис. 8. 8 (слева). Слева фаза α выгодней, чем фаза β, значит, вся фаза β перейдет в α. Справа наоборот. Фазовое равновесие с участием двух фаз будет только на линии пересечения поверхностей. Спроецируем это на плоскость (p, V), причем на проекции останутся только равновесные фазы, то есть слева проецируется красная фаза, а справа – зеленая, а также линия равновесия (Рис. 8. 8, справа). Эта проекция называется фазовой диаграммой однокомпонентной системы. В природе обычно бывают три фазы: жидкая, твердая и газообразная. Значит, проецируются три поверхности, они сложным образом пересекаются, но в каждой области температур и давлений живёт какая-то одна фаза, у которой в этой области наименьшее значение химического потенциала.

Зависимость химического потенциала от температуры и давления. Химический потенциал для первой фазы, как и энергию Гиббса можно описать выражением.

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp$$

Используются молярные объём и энтропия. Рассмотрим зависимость от температуры при постоянном давлении (Рис. 8. 9 верхний левый график). На графике представлен ход двух химических потенциалов - пара и твердого вещества при изменении температуры и постоянном давление p_1. Наблюдается падение химических потенциалов с увеличением температуры $\left(\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p = -S^{(1)} < 0\right)$. Когда температура ниже T_1, черная кривая лежит ниже красной, значит на этом участке до T_1 стабильной будет твердая фаза. При температуре T_1 химические потенциалы сравняются, на фазовой диаграмме мы пересекаем линию равновесия пар-твердое вещество. Дальше повышаем

температуру, теперь красная кривая ниже черной, все должно превратиться в пар. Тоже самое – при постоянном p_2. Теперь зафиксируем температуру, а давление будет меняться (нижний правый график). Поскольку объём любой фазы больше нуля, с ростом давления химический потенциал будет расти $\left(\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T = V^{(1)} > 0\right)$. Оба химических потенциала растут, ниже p_1 более выгоден пар, а при более высоком давлении - твердое тело. Точка пересечения линий на фазовой диаграмме – это тройная точка. В ней у трех фаз одинаковая энергия Гиббса, и все три фазы находятся в равновесии.

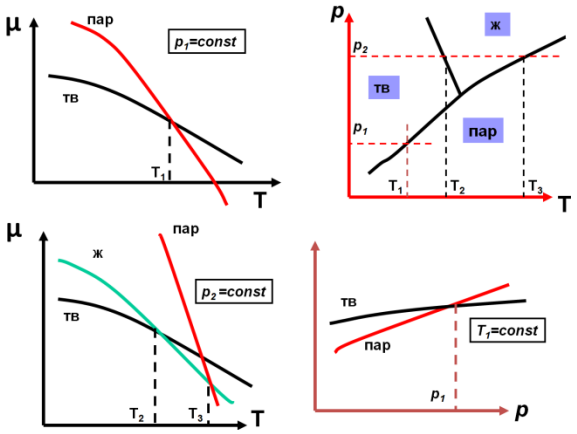


Рис. 8. 9 Зависимость от температуры и давления. Фазовая диаграмма.

На фазовых диаграммах, в области высоких давлений и температур находится критическая точка, в которой прекращается равновесие между жидкостью и газом. Выше этой точке нет этих двух фаз, там возникает нечто третье – закритическая фаза.

На всех линиях равновесия выполняется условие фазового равновесия.

$$T^{(1)} = T^{(2)};\ p^{(1)} = p^{(2)};\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)}\left(d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}\right)$$

Запишем выражение для изменения химических потенциалов первого и второго компонента вдоль линии равновесия и приравняем их. Получаем уравнение Клаузиуса-Клапейрона 8.7 (уравнение линии равновесия):

$$-S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} \qquad (8.7)$$

Это производная вдоль линии равновесия.

Равновесие лед-жидкая вода. Уравнение 8.7 отражает зависимость температуры плавления льда от внешнего давления. Для случая газа можно преобразовать выражение: пренебречь объёмом жидкости. А объём газа можно подставить из уравнения Менделеева-Клапейрона.

Лекция 9. Фазовые диаграммы. Фазовые переходы

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем, уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Рассмотрим однокомпонентные системы. Принцип наибольшего возможного уменьшения энергии Гиббса системы в однокомпонентной системе реализуется следующим образом: есть две фазы в системе, и при каждых температуре и давлении система выбирает ту фазу, которая находится ниже на графике (Рис. 9. 1), поскольку она имеет меньшую энергию Гиббса. На линии пересечения будут присутствовать обе фазы, поскольку у них одинаковые энергии Гиббса.

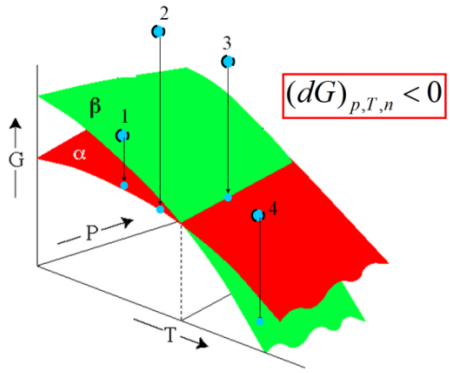


Рис. 9. 1 Пространство состояний однокомпонентной системы.

Построим диаграмму состояния воды (Рис. 9. 2). Это проекция объёмной диаграммы на плоскость. Выберем давление и температуру из области, которая на картинке обозначена как лёд. Система в этой области при этих конкретных зафиксированных температуре и давлении будет льдом, потому что именно лед при этой температуре и давлении имеет наименьшую энергию Гиббса. Линии - это линии фазовых равновесий. На границе между льдом и паром, могут присутствовать обе фазы, у них одинаковые энергии Гиббса. Точка пересечений линий - это тройная точка, в ней все три фазы имеют одинаковую энергию Гиббса.

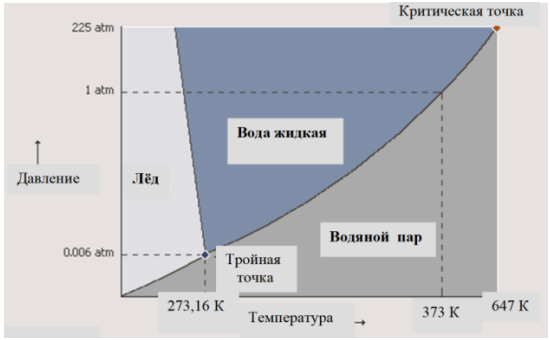


Рис. 9. 2 Фазовая диаграмма воды.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона описывает линии двухфазного равновесия.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} \tag{9.1}$$

Преобразуем это уравнение. Поскольку химический потенциал — это энергия Гиббса1 моля вещества, а химические потенциалы компонентов, температуры и давления в фазах одинаковые ($T^{(1)} = T^{(2)};\ p^{(1)} = p^{(2)};\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)}$), получим.

$$G^{(1)} = G^{(2)} = H^{(1)} - TS^{(1)} = H^{(2)} - TS^{(2)} \Longrightarrow S^{(1)} - S^{(2)} = \frac{H^{(1)} - H^{(2)}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T} \tag{9.2}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{2\to1}}{T(V^{(1)} - V^{(2)})} \tag{9.3}$$

Рассмотрим частный случай: будем считать, что первая фаза - газ. Объём газа всегда значительно больше, чем объём другой фазы (твердой или жидкой). Поэтому можем в этом случае пренебречь $V^{(2)}$. А объём $V^{(1)}$ выразим через уравнение Менделеева-Клапейрона, то есть будем считать, что пар — это идеальный газ.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} \approx \frac{\Delta H_{2\to1}}{T\left(\frac{RT}{p} - 0\right)}$$

$$\left(\frac{dlnp}{dT}\right)_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{2\to1}}{RT^2} \tag{9.4}$$

Это выражение будет работать на двух границах: между льдом и водяным паром, а также между жидкой водой и водяным паром (Рис. 9. 2). В первом случае, $\Delta H_{2\to1}$ – это энтальпия сублимации при низком давление и при низких температурах. А во втором случае, $\Delta H_{2\to1}$ – это энтальпия испарения. Представим процесс испарения, как химическую: $H_2O(\text{ж}) \rightleftarrows H_2O(\text{газ})$.

В таком случае, уравнение 9.4 очень похоже на уравнение изобары химической реакции (8.2). На самом деле эти уравнения не совпадают. Уравнение 9.4 отличается тем, что оно описывает полную производную вдоль линии равновесия, а также тем, что энтальпия $\Delta H_{2\to1}$ не стандартная, так как здесь не стандартные условия, ведь жидкая фаза находится под давлением собственного насыщенного пара, а оно может быть любым.

Если же в равновесии две конденсированные фазы, например, жидкое и твердое, то мы останавливаемся на уравнении 9.3. Линии (Рис. 9. 2) могут иметь разный наклон. Особое свойство воды: линия между льдом и жидкой водой наклонена влево. Наклон зависит от знака производной, если она больше 0, то наклон будет вправо, такая ситуация встречается чаще всего. Линия зависимости температуры плавления льда от давления наклонена влево, потому, что твердый лед имеет больший объём, чем жидкая вода.

Вывод правила фаз Гиббса

Правило фаз. Есть три фазы, т.е. три поверхности в пространстве. Все вместе они могут пересечься в точке, а две поверхности при пересечении дадут линию. В такой однокомпонентной системе в равновесии может быть равновесие трех фаз, двух фаз или

одной фазы. Но когда у вас много фаз и компонентов, то возникает вопрос: всегда ли их можно уравновесить, или какие-то фазы должны погибнуть при этом? Это вопрос о том, сколько у нас неизвестных и сколько уравнений. Если количество неизвестных равняется количеству уравнений, то есть одно решение. Если количество неизвестных больше, чем количество уравнений, то какие-то неизвестные – свободные, т.е. мы можем их зафиксировать, а остальные найти через них с помощью уравнений. Если количество неизвестных меньше, чем количество уравнений, тогда скорее всего у нас решения вообще нет. В этой задаче переменными параметрами являются температура, давление и химические потенциалы во всех фазах.

$$T^{(1)}, T^{(2)}, \dots T^{(f)};\ p^{(1)}, p^{(2)}, \dots p^{(f)}; {\mu_1}^{(1)}, {\mu_1}^{(2)}, \dots {\mu_1}^{(f)}; \dots; {\mu_k}^{(1)}, {\mu_k}^{(2)}, \dots {\mu_k}^{(f)}$$

Количество фаз мы обозначим Ф. Количество компонентов обозначим К. Рассчитаем количество переменных($П = Ф \times (К + 2)$).Эти переменные связаны между собой.

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)} \\ {\mu_1}^{(1)} = {\mu_1}^{(2)} = \dots = {\mu_1}^{(f)} \\ \dots \\ {\mu_k}^{(1)} = {\mu_k}^{(2)} = \dots = {\mu_k}^{(f)} \\ S^{(1)}dT - V^{(1)}dp + \sum {n_i}^{(1)} d\mu_i = 0 \\ \dots \\ S^{(f)}dT - V^{(f)}dp + \sum {n_i}^{(f)} d\mu_i = 0 \end{cases}$$

Необходимо учесть, что каждая фаза сама по себе тоже находится в равновесии, то есть для каждой фазы можно записать уравнение Гиббса-Дюгема. Теперь из количества свободных переменных нужно вычесть количество уравнений ($(Ф - 1) \times (К + 2) + Ф$). Получим правило фаз Гиббса (9.5):

$$С = Ф \times (К + 2) - (Ф - 1) \times (К + 2) - Ф = К + 2 - Ф \qquad (9.5)$$

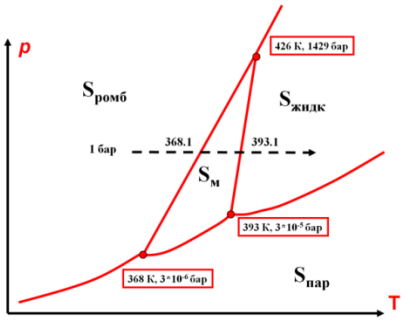


Рис. 9. 3 Фазовая диаграмма серы.

Применим правило фаз для фазовой диаграммы воды (Рис. 9. 2). В области, где находится только жидкая вода, один компонент и одна фаза, тогда степеней свободы две. Это значит, что в любой точке в этой области можно поменять давление и температуру,

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

и все равно в равновесии останется одна жидкая вода. Если точка стоит на линии пересечения двух фаз, то получится одна степень свободы, это значит, что если изменяется температура, то давление обязано поменяется и подстроится под температуру, чтобы остаться на линии.

Примеры фазовых диаграмм различных веществ (сера, фосфор, углерод)

Посмотрим различные фазовые диаграммы. Фазовая диаграмма серы (Рис. 9. 3). Появился треугольник. Кроме жидкой и газообразной фазы у серы есть две твердые модификации (ромбическая и моноклинная). Появляется несколько тройных точек. Первая тройная точка находится при 368 К и $3*10^{-6}$ бар. Мы на 6 порядков повысили давление, а температура равновесия увеличилась только на одну десятую градуса, потому что на твердые фазы очень слабо влияет давление. Химические потенциалы ромбической и моноклинной серы при таких малых давлениях зависят практически только от температуры. Поэтому на самом деле линия между ромбической и моноклинной серой идет строго вертикально до тех пор, пока давление не станет 10^6 бар, диаграмма приведена не в масштабе. Все остальные линии наклонены вправо.

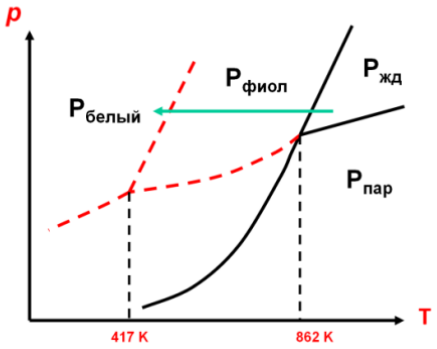


Рис. 9. 4 Фазовая диаграмма фосфора.

Диаграммы состояния фосфора (Рис. 9. 4). Рассмотрим пока что только сплошную линию, тогда на диаграмме мы наблюдаем жидкий фосфор, парообразный фосфор и твердый фиолетовый фосфор. Тройная точка – при 862 К. Берем жидкий фосфор и начинаем вдоль зеленой стрелки при обычном давлении опускать температуру, мы пересекаем линию фазового перехода (черную). После пересечения линии наименьшую энергию Гиббса должен иметь фиолетовый фосфор, он должен образоваться, но ничего не происходит. Мы продолжаем двигаться по зеленой стрелке и всё время у нас жидкий фосфор. Мы достигаем пунктирной красной линии и здесь появляется твердая фаза – белый фосфор. Сравним диаграмму состояния фосфора и зависимость химического потенциала фаз от температуры при постоянном давлении (Рис. 9. 5).

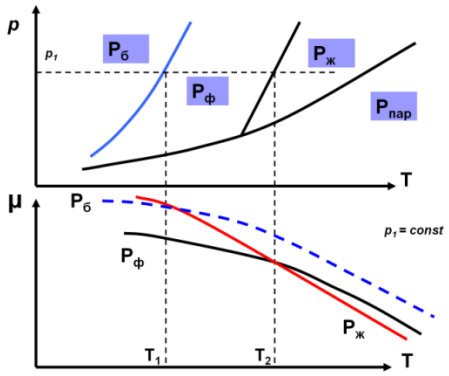


Рис. 9. 5 Фазовые переходы фосфора.

Какая линия лежит ниже (Рис. 9. 5, снизу), та фаза и должна в этом интервале температур и при этом постоянном давлении существовать. Пунктирная линия, параллельная оси X на верхнем графике, соответствует нижнему графику. Пока система не достигла температуры T_2, в ней по всем законам должна быть жидкая фаза, и так оно и есть. При T_2 химические потенциалы пересеклись, энергии Гиббса жидкого и фиолетового сравнялись, пора фиолетовому фосфору образовываться. Но мы быстро охлаждаем систему и проскакиваем эту область, по-прежнему сохраняя жидкий фосфор. Мы доходим до температуры T_1, когда жидкий фосфор становится выше по энергии Гиббса, чем белый. При этой температуре образуется белый фосфор. Энергия Гиббса белого фосфора – это пунктирная синяя линия, его вообще не должно быть в природе, нет такой температуры, при которой бы пунктирная синяя была бы ниже всех остальных. Но он образуется. Все дело в скорости превращения. Если мы будем идти медленно, охлаждая систему, то в ней начнет образовываться фиолетовый фосфор. Существование термодинамически невыгодных фаз очень распространено в химии. Эти фазы называют замороженными.

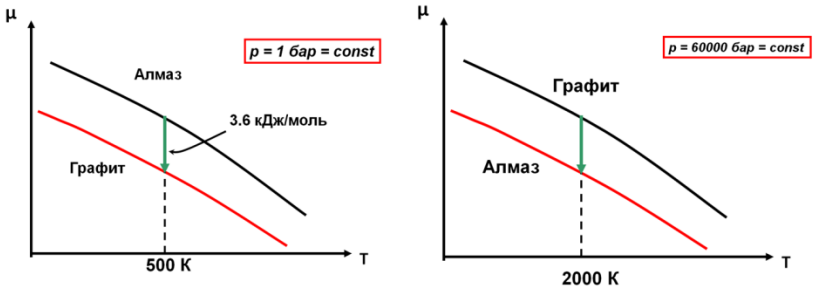


Рис. 9. 6 Химические потенциалы графита и алмаза в разных условиях.

Углерод имеет две модификации (графит и алмаз). При температурах от комнатной до 1000 K и атмосферном давлении графит по энергии Гиббса более выгоден, чем алмаз (Рис. 9. 6, слева). Тем не менее, алмазные изделия широко распространены. Это не нарушение второго закона. Алмаз превращается в графит, но очень медленно, в масштабах человеческой жизни это незаметно. Есть области температур и давлений, где алмаз является более выгодной фазой, а графит имеет большую энергию Гиббса (Рис. 9.

6, слева), и поэтому алмаз можно получить из графита. При высоких температурах и давлениях с достаточно высокой скоростью графит превращается в алмаз, после чего резко меняются условия и образовавшийся алмаз переводится в область низких температур и низких давлений, где образует заторможенную фазу. Подобным образом алмазы возникают в природе.

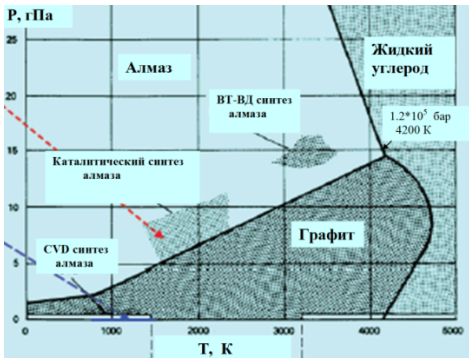


Рис. 9. 7 Фазовая диаграмма углерода.

Рассмотрим диаграмму состояния углерода (Рис. 9. 7). Тройная точка не определена точно, поскольку сложно точно определить высокую температуру и давление. Стрелками указаны области синтеза алмаза.

Аналогично получают фуллерен. В природе его нет. На диаграмме состояния углерода пока нет никакой области, где фуллерен был бы наиболее устойчивой фазой. Кречмар предложил условия синтеза фуллерена. Он работал с газообразным углеродом при очень высокой температуре (около 2000 K) и высоком давлении, при этом установилось некое равновесие $60\,C(\text{газ}) \rightleftarrows C_{60}(\text{газ})$. Затем, он резко охладил эту смесь, переведя систему в область низких температур и давлений при комнатной температуре. Конечно, твердый C_{60} значительно менее стабилен чем просто графит, но это – заторможенная фаза. Этот случай принципиально отличается от случая алмаз-графит тем, что на диаграмме даже нет фуллерена, он получается охлаждением из газовой фазы.

На фазовых диаграммах, как правило, присутствуют жидкая, газообразная и твердая фаза, причем твердых фаз может быть несколько. Их называют кристаллическими модификациями, другое название – аллотропные формы, если речь идет об элементе. Сейчас идет спор, является ли фуллерен аллотропной формой углерода. Существует целое семейство фуллеренов. На диаграмме состояния их нет, значит можно и не считать их аллотропной формой.

Фазовые переходы первого и второго рода по Эренфесту

Фазовые переходы в однокомпонентной системе. Фазовый переход – превращение одной фазы в другую при изменении параметров. Чаще всего мы будем работать с изменениями температуры и давления. По ИЮПАК, фазовый переход – это изменение природы фазы под действием внешних параметров (температуры и давления). Существует модель Эренфеста, описывающая фазовые переходы, происходящие

природе. Есть явления, происходящие в природе, и есть теория Эренфеста, где есть фазовые переходы первого рода и другие переходы. Эренфест прежде всего описывает фазовые переходы, которые мы уже обсудили (9.1).

Переходы первого рода. Рассмотрим их основные свойства. Первое свойство - в момент фазового перехода в точке фазового перехода фазы находятся в равновесии (9.6), потому что в этой точке энергии Гиббса одинаковые $\left(\mu^{(1)} = \mu^{(2)}\right)$. Переход происходит в точке, при точно заданной температуре и точно заданном давлении. Такой переход мы можем наблюдать и при постоянном давлении при увеличении температуры, и при постоянной температуре при увеличении давления, а также при одновременном изменении и температуры, и давления, потому что этот фазовый переход — момент пересечения линии фазового равновесия, не имеет значения, как к нему подходить. Еще одно важнейшее свойство — это обратимый переход.

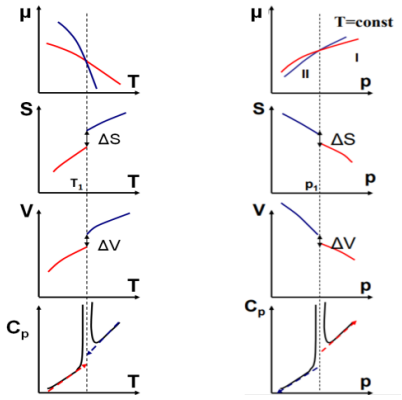


Рис. 9. 8 Фазовый переход 1 рода.

При фазовых переходах первого рода происходит скачок энтропии (Рис. 9. 8). Также происходит скачок объёма (Рис. 9. 7). В зависимости теплоемкости от температуры также наблюдается скачок (Рис. 9. 8, синяя и красная стрелки). Из рисунка 9.8 кажется, что теплоемкость уходит на бесконечность. Такая зависимость наблюдается в эксперименте. Рассмотрим нагревание твердой фазы. Пока вся твердая фаза не расплавится, температура системы при подаче тепла увеличиваться не будет. По определению теплоемкость – это тепло, делённое на изменение температуры. И когда вещество плавится, испаряется, сублимируется именно в точке фазового перехода первого рода, при подаче в систему тепла некоторое время температура не изменяется, то есть сохраняется температура фазового перехода, формально dT =0, поэтому, кажется, что теплоемкость стремится к бесконечности$\left(c = \frac{\delta Q}{dT}\right)$. В эксперименте наблюдается конечная кривая, и площадь пика при фазовом переходе даст теплоту необходимую для фазового перехода (энтальпию фазового перехода, если вы работаете при постоянном давлении).

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

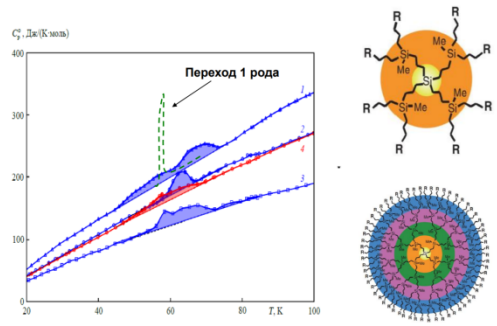


Рис. 9. 9 Фазовые превращения дендримеров.

Большинство экспериментаторов стремятся наблюдаемые фазовые превращения в природе свести к фазовым переходам первого рода, где выполняются условия, описанные выше. Простое плавление, сублимация, испарение – это переходы первого рода. Но переходами первого рода в литературе также называют, например, денатурацию белка или раскручивание спирали. В литературе представление о фазовом переходе первого рода сильно отличается от исходных постулатов. Очень часто люди под понятие перехода первого рода подводят самые разнообразные фазовые превращения. Посмотрим на дендримеры, новые полимерные соединения, имеющие повторяющиеся звенья, карбоксиланы (Рис. 9. 9). Сначала идет ядро, а к ядру присоединены повторяющиеся фрагменты. Это называется первая генерация, а потом вместо R можно опять подставить карбоксиланы. И тогда получится объёмная структура с бесконечно повторяющимися фрагментами. В опыте это просто вязкая жидкость. Люди исследуют поведения этой фазы в зависимости от температуры и в некотором интервале температур видят аномальные явления. На Рис. 9. 9 показано, как должен был бы выглядеть переход первого рода (зеленая линия). В эксперименте получаются широкие несимметричные переходы в широком интервале температур. И тем не менее, это трактуется как фазовый переход первого рода. Площадь пика называется энтальпией фазового перехода, выбирается некоторая средняя температура на горбе и применяется формула (9.2).

Все сложности, о которых мы говорили относятся к переходам твердое→твердое. Когда что-то плавится, испаряется или сублимируется, модель Эренфеста действительно работает хорошо. Классический вариант Эренфеста — это сера (Таблица 9. 1), у нее две твердые фазы (ромбическая и моноклинная). Они соответствуют переходу первого рода. Для перестроения серы из ромбической в моноклинную требуется мало тепла, и в 4 раза больше тепла требуется, чтобы разрушить моноклинную серу и превратить ее в жидкую серу.

Теперь рассмотрим CCl_4. Здесь наоборот высокая энтальпия перехода из одного кристалла в другой, и чуть поменьше для перехода в жидкость. В этом случае промежуточную фазу называют пластическим кристаллом. В низкотемпературной фазеI молекулы в узлах решетки совсем неподвижны, происходит фазовый переход в твердую фазу II, и начинается вращение псевдосферических молекул вокруг некоторого центра, то есть начинается некоторая подвижность внутри еще твердой решетки. И наконец

потом этот кристалл полностью рушится, и подвижность в узлах к решетке сменяется переходом в жидкость, где все молекулы свободны. Такое явление часто встречается в органических кристаллах.

Таблица 9. 1 Энтальпии различных фазовых превращений.

Вещество	Фаза I	Фаза II	T, K	ΔH_{trs}, (kJ/mol)
S	Ромбическая	Моноклинная	368.1	0.4
	Моноклинная	Жидкость	393.1	1.7
CCl_4	Кристалл I	Кристалл II	226	4.6
	Кристалл II	Жидкость	251	2.6
$C_{14}H_{14}N_2O_3$	Кристалл I	Жидк. кр.	387	30.6
	Жидк. кр.	Жидкость	409	0.78

Предельная ситуация — это образование жидких кристаллов. Переход из состояния обычного кристалла к жидкому кристаллу характеризуется огромной энтальпией (Таблица 9. 1), превратить же жидкий кристалл в жидкость уже не сложно. Обычно такие фазы образуют сферические вытянутые вдоль одной оси молекулы, которые в нормальном кристалле полностью упорядочены. Когда мы переходим в состояние жидкого кристалла, ориентационная упорядоченность сохраняется, но порядок в рядах уже нарушен. Жидкость – полностью хаотическая структура.

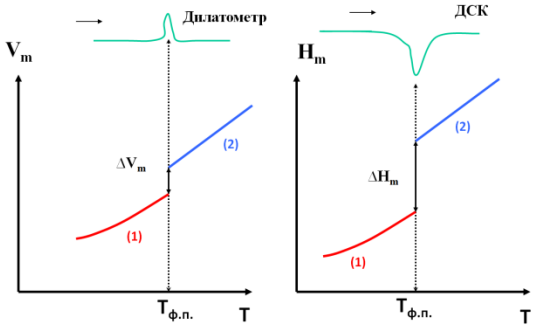


Рис. 9. 10 Приборы для изучения фазовых переходов.

Для изучения фазовых переходов обычно используют два прибора: калориметр ДСК и дилатометр (Рис. 9. 10). Дилатометр измеряет геометрические размеры образца. При фазовом переходе 1 рода поглощается или выделяется какая-то теплота, на ДСК это даст пик. Если произошло резкое изменение объёма, то это также свидетельствует о переходе 1 рода. Но пик по Эренфесту должен быть узким и точно соответствовать одной температуре. А он может быть широким, тем не менее его отнесут к переходу первого рода. То есть приметами перехода первого рода является выделение теплоты (не обязательно при одной температуре) и изменение объёма.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Такие переходы называют переходами первого рода, поскольку речь идет о скачке первых производных химического потенциала $\left(\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -S;\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V\right)$.

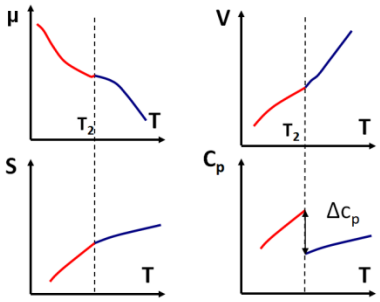


Рис. 9. 11 Фазовый переход 2 рода.

Переходы второго рода. Здесь все наоборот. Нет скачков первых производных. Скачок наблюдается только у теплоемкости, второй производной химического потенциала $\left(c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p\right)$. Химические потенциалы фаз при переходе равны. Переход происходит в точке, но теперь нет скачка S и V (Рис. 9. 11).

Выведем уравнение Эренфеста для переходов второго рода. Уравнения Клаузиуса-Клапейрона (9.1) дает неопределенность $\left(\frac{0}{0}\right)$. Тогда применим правило Лопиталя, продифференцируем уравнение 9.1 по температуре и по давлению.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V^{(1)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^{(2)}}{\partial T}\right)_p} = \frac{\frac{{c_p}^{(1)}}{T} - \frac{{c_p}^{(2)}}{T}}{V({\alpha_V}^{(1)} - {\alpha_V}^{(1)})} = \frac{\Delta c_p}{TV\Delta\alpha_V}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V^{(1)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V^{(2)}}{\partial p}\right)_T} = \frac{-V\Delta\alpha_V}{-V\Delta k} = \frac{\Delta\alpha_V}{\Delta k}$$

Где α_V– коэффициент термического расширения $\left(\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)$, k – это термический коэффициент $\left(k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)$. Теперь, выразив из этих выражений ΔC_p, получим соотношение Эренфеста для фазового перехода второго рода.

$$\Delta c_p = \frac{TV{\Delta\alpha_V}^2}{\Delta k} \tag{9.6}$$

Единственный фазовый переход, наблюдающийся в эксперименте и удовлетворяющий 9.6 - переход в жидком гелии при температурах близких к абсолютному нулю. У гелия есть две жидкие фазы. Фазовое превращение между ними не сопровождается выделением тепла. И происходит скачок теплоемкости.

Лекция 10. Фазовая диаграмма воды. Закон Рауля. Закон Генри

Фазовые переходы первого и второго рода по Эренфесту

Мы говорили об однокомпонентных системах и фазовых превращениях в них. При постоянных давлении и температуре наиболее устойчива будет та фаза, которая соответствует минимуму энергии Гиббса, остальные фазы со временем перейдут в наиболее устойчивую. Диаграммы состояния, которые мы обсуждали на прошлой лекции, были сильно упрощены, реальные диаграммы гораздо сложнее. Так в реальных диаграммах в областях высоких давлений и низких температур появляются дополнительные структурные модификации, которые не обсуждаются на упрощенных диаграммах. Например, при больших давлениях во льду образуется более 10 новых структурных модификаций.

Обсудим понятия энантиотропия и монотропия. Если возможен переход из фазы I в фазу II, а также в обратную сторону, то такой переход называется энантиотропным. Строго говоря, такой переход возможен только в точке равновесия, где пересекаются химические потенциалы фаз. Переходы, возможные только в одну сторону, называются монотропными (например, переход белый фосфор→ фиолетовый фосфор). В данном случае химический потенциал одной фазы всегда выше, чем другой, поэтому возможен переход только из первой фазы во вторую, но не обратно.

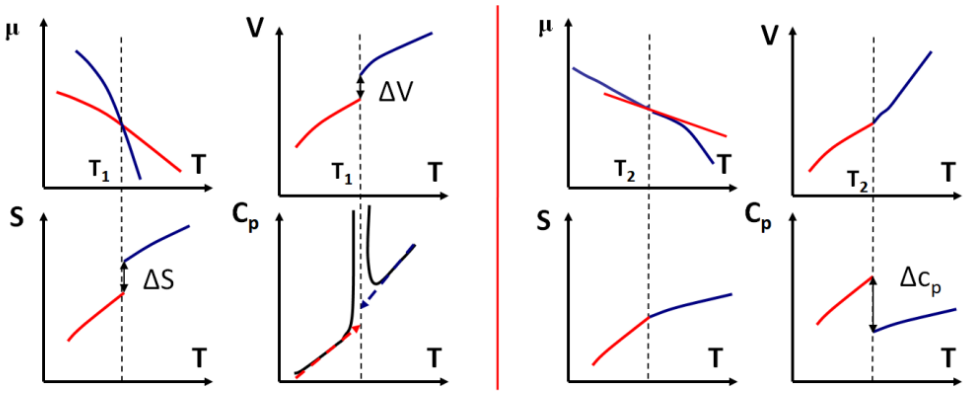


Рис. 10. 1 Фазовые переходы 1 (слева) и 2 (справа) рода.

Фазовые превращения (фазовые переходы) — это резкое изменение свойств фазы, которое может сопровождать изменением агрегатного состояния вещества. Переходы первого и второго рода совершается в точке равновесия ($\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$), то есть скачкообразно (Рис. 10. 1). Линия фазового равновесия в обоих случаях описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} \tag{10.1}$$

Зависимость температуры плавления от давления можно найти, проинтегрировав выражение 10.1. Заметим, для жидкостей и твердых веществ, числитель и знаменатель

от давления и температуры обычно не зависят. Если одна из фаз – газ, то можно получить уравнение, связывающее изменение давления пара с энтальпией.

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

Для переходов второго рода при подобном подходе получается неопределенность вида $\frac{0}{0}$. В этом случае с помощью правила Лопиталя можно получить уравнение для скачка теплоемкости:

$$\Delta c_p = \frac{TV\Delta\alpha_V{}^2}{\Delta k} \tag{10.2}$$

Уравнение 10.1 широко распространенно и применяется часто, а выражение 10.2 используется редко.

На практике часто встречаются отклонения от модели. Главное отклонение состоит в том, что фазовый переход происходит не при одной фиксированной температуре, а в интервале температур. Тем не менее, в современной литературе принято называть такие превращения переходами первого рода. С современной точки зрения главная характеристика переходов первого рода — это выделение или поглощение тепла при превращении одной фазы в другую. Примером может служить денатурации белка, происходящая в интервале температур.

Пример перехода второго рода – это фазовый переход гелия, который исследовался еще в тридцатые годы XX века: при низких температурах у жидкого гелия есть две разных модификации. При пересечении линии фазового перехода (10.1) не происходит выделение тепла, но происходит скачок теплоемкости.

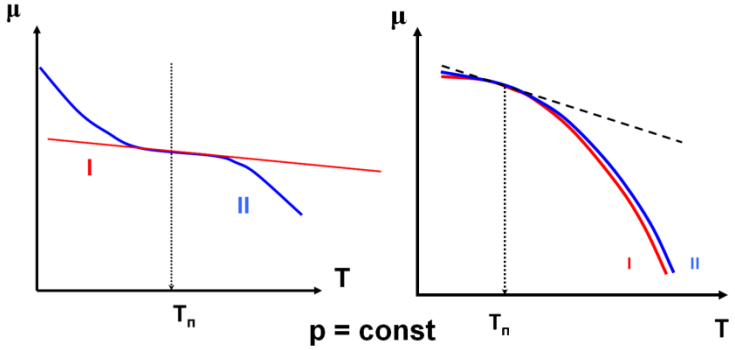


Рис. 10. 2. Возможное поведение химических потенциалов при переходе 2 рода.

Для переходов второго рода производные химических потенциалов разных фаз в точке перехода равны (Рис. 10. 1). Можно предположить, что в точке перехода производная химического потенциала поменяет свой знак (Рис. 10. 2, слева).

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Поскольку температура всегда положительна, теплоемкость при постоянном объёме и при постоянном давлении всегда положительна, то вторая производная должна быть меньше 0 для любой фазы. На левом участке графика (Рис. 10. 2) вторая производная положительна. Однако, согласно выражению выше, таких систем в природе не бывает.

Рассмотрим другой график для перехода второго рода (Рис. 10. 2, справа). Оба потенциала имеют отрицательную вторую производную, и в точке перехода производные равны, как и должно быть при переходе второго рода. Но тут нет самого перехода, так как химический потенциал фазы I всегда меньше химического потенциала фазы II: красная линия и слева, и справа лежит ниже синей (Рис. 10. 2). В современной литературе часто, когда говорят про переход второго рода, подразумевают только то, что это переход не первого рода: не происходит выделение тепла, а значит, отнести его к переходу первого рода нельзя.

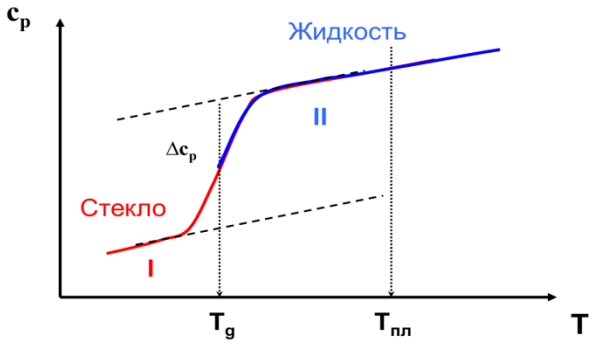


Рис. 10. 3 Стеклование.

Главный пример, который можно встретить в жизни – стеклование, то есть переход жидкое-твердое в органических соединениях, полимерах при понижении температуры. Органические соединения, которые должны были перейти в твердое агрегатное состояние при температуре ниже 100 К, некоторое время остаются жидкими. Когда при достаточном переохлаждении они начинают замерзать, из-за низкой скорости образования кристаллов вместо кристаллической образуется аморфная фаза, называемая стеклообразным состоянием. При этом происходит скачок теплоемкости, как и должно быть при переходах второго рода (Рис. 10. 3). Правильно выделять такое фазовое превращение в отдельную группу.

При стекловании объём образца меняется плавно (Рис. 10. 4). Можем видеть интервал вокруг температуры стеклования, когда объём меняется сильнее, но даже тут нет скачка.

Итак, в природе нет никаких переходов первого и второго рода, есть просто фазовые переходы, которые с помощью математической теории можно отнести к тому или иному роду, однако, это не всегда удается.

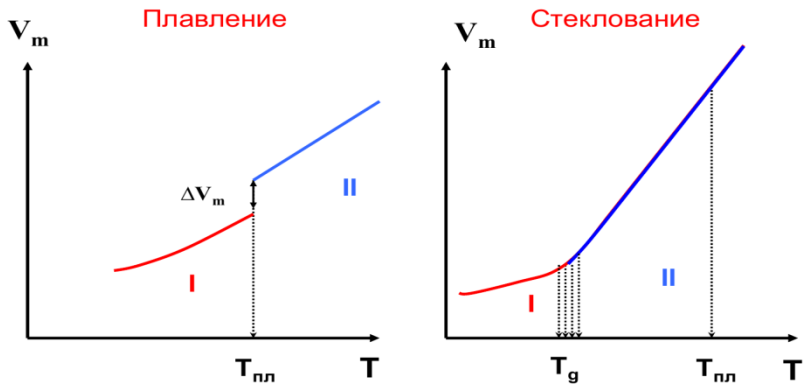


Рис. 10. 4 Изменение объёма при фазовом переходе 1 рода (слева) и при стекловании (справа).

Фазовые превращения в однокомпонентных системах и размеры фаз

Размер фазы не влияет на энергию системы до тех пор, пока фаза не становится очень маленькой. Напишем основное соотношение для закрытой системы.

$$dU = TdS - pdV \tag{10.3}$$

Мы никак не учитываем поверхность. Например, 1 моль воды - это 18 см^3, и ее энергия Гиббса образования будет равна около 230 кДж/моль. Для учета поверхностной энергии, в выражение 10.3 нужно добавить слагаемое $\sigma d\Sigma$, где $d\Sigma$ – изменение поверхности, а σ – поверхностное натяжение. Для воды объёмом 18 см^3 размер этой добавки будет порядка 10^{-7} кДж, и в этом случае нет смысла ее учитывать. Это слагаемое мало, пока размер фазы не становится меньше, чем 100 нм. Объёмная энергия будет падать пропорционально R^3, а поверхностная энергия – пропорционально R^2. Чем меньше объём фазы, тем больше будет вклад поверхностной энергии. Когда размер фазы будет порядка 10 нм, вклад поверхностной энергии будет порядка $2*10^{-1}$ кДж, то есть 10-20%, это уже существенно.

От соотношения 10.4 с помощью теоремы Эйлера можно перейти к соотношению 10.5.

$$U = TS - pV \tag{10.5}$$

Но просто добавить к 10.5 величину σΣ нельзя. Ведь для того, чтобы выполнялось теорема Эйлера, внутренняя энергия должна быть однородной функцией своих переменных - энтропии, объёма и поверхности, то есть увеличение объёма поверхности и энтропии в одинаковое число раз приведет к увеличению внутренней энергии в то же число раз. А объём и поверхность мы не можем увеличить в одинаковое число раз, потому что объём пропорционален R^3, а площадь – R^2. Есть эффекты которые показывают, что действительно появляется разница между фазами обычных размеров и маленькими фазами, радиус которых меньше 50 нанометров. Меняется химический потенциал в наносистемах, в результате изменяются температуры фазовых превращений. Капля воды размером 10 нанометров плавится не при 0 ˚C, а немного ниже.

Под вогнутой поверхностью давление немного выше, чем под плоской поверхностью. И для маленькой капли этот эффект будет заметен. Если изменился потенциал капли, значит, химический потенциал жидкой капли станет равным химическому потенциалу водяного пара при другой температуре и другом давлении.

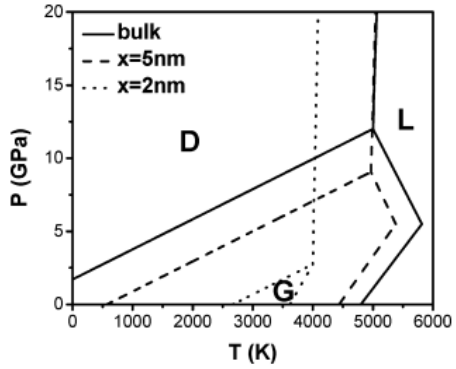


Рис. 10. 5 Диаграмма состояния наноуглерода.

Например, можно получить из графита нано-алмаз. Линии, описываемые уравнением Клаузиуса-Клапейрона (10.1), сдвигаются. И в той области, где наименьшую энергию Гиббса должен был бы иметь графит, вдруг оказывается, что наименьшую энергию Гиббса имеет алмаз, и становится возможным самопроизвольное превращение графита в алмаз. В обычных фазах углерод имел две модификации (алмаз и графит). Фуллерен хотели записать в нанофазы углерода, потому что размер молекулы приблизительно равен 1 нм. Если одна отдельная молекула является одной фазой, то так сделать можно. Но на самом деле эти молекулы складываются в макрокристалл (Рис. 10. 6), который по свойствам похож, например, на кристалл циклогексана. И здесь понятие нанофазы совершенно не нужно.

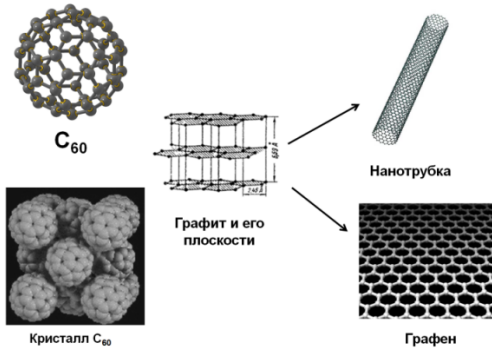


Рис. 10. 6 Наноразмерные формы углерода.

Другой случай – нанотрубки, они не укладываются ни в кристалл, ни в твердую фазу, и тут придется называть фазой отдельную нанотрубку (Рис. 10. 6). У нее в основании наноразмерная окружность, длина может быть любая. Введем понятие размерность нанофазы R. Берем размерность нашего пространства (3, длина, ширина, высота) и вычитаем количество пространственных координат, которые ограничены

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

нанометровым размером. У нанотрубки будет два таких размера: окружность может иметь диаметр меньше 10 нм, значит X и Y у нее ограничены (вычитаем 2). Нанотрубка - это нанофаза размерности 1. Получение нанотрубки: снимаем одну плоскость графита и сворачиваем в цилиндр без шва. Люди научились отделять ровно одну плоскость от кристаллической структурой графита и получили графен. Графен – это нанофаза размерности 2 (единственный размер, который мы заключаем в нанодиапазон – это толщина).

Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах, термодинамика растворов

Переходим к двухкомпонентным системам. Принцип тот же самый. Будем рассматривать фазы при постоянной температуре и давлении. Устойчивой будет та фаза, которая в данных условиях имеет наименьшую энергию Гиббса. В однокомпонентной системе мы рассматривали энергию Гиббса как функцию давления и температуры. В случае двухкомпонентных систем появляются смеси и растворы, и нам необходимо добавить еще одну переменную – состав фазы. Удобно состав фазы выразить через мольную долю $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$.

$$G(p,T) \rightarrow G(p,T,n_1,n_2) \rightarrow G(p,T,x_1)$$

В однокомпонентной системе мы пользовались формулой $\frac{G}{n} = \mu$, а в случае двухкомпонентной системы будем использовать 10.6.

$$\frac{G}{n_1+n_2} = G^* = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 \qquad (10.6)$$

G^* – среднемольная энергия Гиббса. Заметим, что сумма мольных долей компонентов равна 1 ($x_1 + x_2 = 1$). Тогда из выражения 10.6 получим 10.7.

$$G^* = x_1\mu_1 + (1-x_1)\mu_2 \qquad (10.7)$$

Это выражение удобно использовать при рассмотрении растворов. Химические потенциалы относятся к одной фазе - жидкому или твердому раствору.

Мы работаем в пятимерном пространстве с четырьмя независимыми переменными (p, T, n_1, n_2). Чтобы упростить задачу, мы будем рассматривать двухкомпонентную систему, в которой находится 1 моль вещества. Тогда независимых переменных становится 3. Пространство становится четырехмерным. Но с ним работать все равно тяжело. Как правило, мы будем фиксировать температуру и давление, и будем смотреть зависимость энергии Гиббса системы от состава.

Посмотрим на диаграмму (Рис. 10. 7). В крайней точке слева мольная доля первого компонента равна 0, значит, в системе присутствует чистый второй компонент. Соответственно справа всё наоборот. Пусть компоненты не смешиваются друг с другом (черная линия), например, вода и бензол. Таким образом, при изменении состава, фазы не изменяются, т. е. в данном случае химический потенциал не меняется при изменении состава (система несмешиваемая):

$$G^* = x_1 {\mu_1}^o + (1 - x_1){\mu_2}^o \quad (10.8)$$

Возьмем систему спирт-вода. Происходит смешение, и химический потенциал обоих компонентов зависит от давления, температуры и мольной доли ($\mu_1(p, T, x_1)$). В результате будут меняться химические потенциалы, и мы придем к выражению 10.7, где при любой мольной доле будут свои значения химических потенциалов. Тогда график изменится. Он может быть выпуклым или вогнутым. В природе должны существовать фазы, которые имеют минимальную энергию Гиббса. Допустим, система спирт-вода находится на черной прямой линии. Две чистых фазы. Если смешение приведет к уменьшению энергии Гиббса при заданной температуре и давлении, тогда оно произойдет самопроизвольно. Поэтому энергия Гиббса всех растворов представляется красной линией, а не синей пунктирной линией. Для каждой системы она пойдет по-разному, при этом в каждой точке произойдет понижение энергии Гиббса.

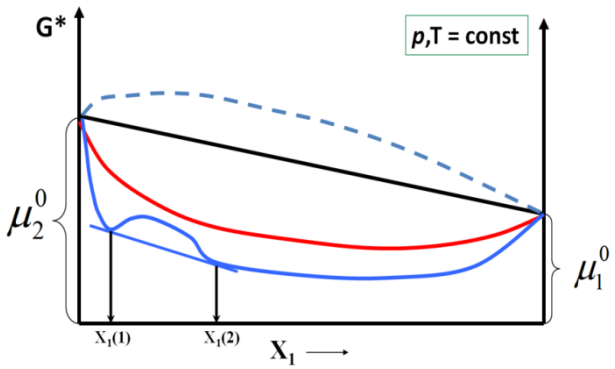


Рис. 10. 7 Среднемольная энергия Гиббса.

Мы рассматриваем закрытую систему, то есть количество вещества меняться не может. Достижение минимального значения энергии Гиббса возможно только в вертикальном направлении. Разница между энергией Гиббса существующего двухкомпонентного раствора и энергией Гиббса не взаимодействующей смеси тех же самых компонентов называется энергией Гиббса образования раствора.

$$\Delta G^* = x_1(\mu_1 - {\mu_1}^o) + (1 - x_1)(\mu_2 - {\mu_2}^o) \quad (10.9)$$

Где μ_1, μ_2 - химические потенциалы компонентов при составе x_1, а ${\mu_1}^o, {\mu_2}^o$ химические потенциалы чистых компонентов.

Еще один тип зависимости – синяя линия (Рис. 10. 7). На ней есть участок, выпуклый вверх ($x_1(1), x_1(2)$). В природе такой зависимости не будет, т. к. смесь двух растворов с составами $x_1(1)$ и $x_1(2)$. Такую смесь называют гетерогенной смесью. Она образуется, так как у нее ниже энергия Гиббса, то есть она термодинамически более выгодна. Разделение раствора (синяя кривая) на два других ($x_1(1), x_1(2)$) приведет к понижению энергии Гиббса, это явление называется расслоение растворов в двухкомпонентных системах.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Значение химического потенциала компонента в растворе, закон Рауля, понятие активности и коэффициента активности

Получим выражение для химического потенциала в жидких и твердых растворах. Мы решали эту задачу для идеальных газов, подчиняющиеся уравнению Менделеева-Клапейрона, и у нас получилось выражение:

$$\mu_1 = \mu_1^o(T, p = 1\text{бар}) + RTln\frac{p_1}{p^o = 1\text{бар}} \tag{10.10}$$

Такое же выражение работает для смесей идеальных газов, потому что выполняется закон Дальтона ($p = p_1 + p_2$). И в этом случае под знаком логарифма ставится парциальное давление каждого компонента. Если газ не идеальный, то Льюис предложил использовать вместо p_1 исправленное давление (летучесть, фугитивность) компонента.

$$\mu_1 = \mu_1^o(T, p = 1\text{бар}) + RTln\frac{f_1(p, T, x_1)}{p^o = 1\text{бар}} \tag{10.11}$$

Мы не можем точно сказать, что такое фугитивность, но знаем, что именно фугитивность учитывает все поправки, связанные с переходом от идеального к реальному газу. Фугитивность зависит от давления и температуры. Если есть смесь газов, то закон Дальтона может не выполняться, и тогда надо писать зависимость от x_1.

В газах стандартное состояние означает, что давление равно 1 бар. В жидкостях стандартность — это мольная доля, равная 1, то есть просто чистота данного компонента, при этом давление может быть любым, поскольку для твердых веществ и жидкостей нет сильной зависимости ($\mu_1^o(T, p, x_1 = 1) \approx \mu_1^o(T, p = 1\text{бар}, x_1 = 1)$).

Зафиксируем T и p и получим зависимость химического потенциала от x_1. Рассмотрим фазовые равновесия между жидкостью (чистым компонентом или раствором) и паром, поскольку для пара у нас уже есть соотношения 10.10 и 10.11.

Существуют идеальные жидкие растворы (Рис. 10. 8). Пунктирные линии — это зависимость парциальных давлений первого и второго компонента от состава для идеальной смеси. Выполняется закон Рауля 10.12, связывающий парциальное давление первого компонента над раствором состава x_1с его мольной долей.

$$p_1(x_1) = p_1^o(x_1 = 1) \cdot x_1 \tag{10.12}$$

p_1^o – давление пара над чистым первым компонентом. То же самое справедливо для второго компонента: ($p_2(x_1) = p_2^o \cdot (1 - x_1)$).

Пунктирная линия, выходящая из левого нижнего угла- это зависимость давления первого компонента от состава. Когда первого компонента нет, его давление равно нулю, справа ($x_1 = 1$) - давлению над чистым компонентом. То же самое для второго.

Химический потенциал газообразного первого компонента (идеальный газ) в равновесии с чистым жидким первым компонентом ($\mu_1^{(\text{газ})} = \mu_1^{(\text{ж})}$).

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\mu_1^o(\text{ж}, x_1 = 1) = \mu_1^o(\text{газ}) + RTln\frac{p_1^o(x_1 = 1)}{p^o = 1\text{бар}}$$

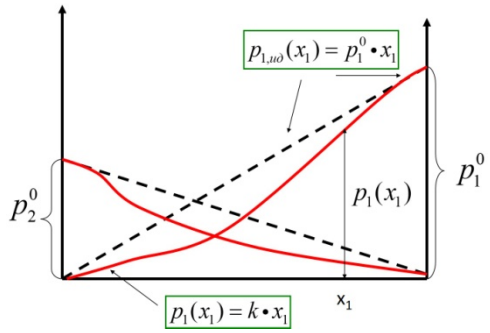


Рис. 10. 8 Закон Рауля. Закон Генри.

Теперь то же самое выражение запишем для химического потенциала первого компонента в растворе состава x_1 и газообразного первого компонента над раствором:

$$\mu_1^{(\text{ж})}(x_1) = \mu_1^{(\text{газ})} + RTln\frac{p_1(x_1)}{p^o = 1\text{бар}}$$

Вычтем из первого выражения второе и получим уравнение для химического потенциала в растворе:

$$\mu_1^{(\text{ж})}(x_1) = \mu_1^o(\text{ж}, x_1 = 1) + RTln\frac{p_1(x_1)}{p_1^o(x_1 = 1)} \quad (10.13)$$

По закону Рауля выражение под логарифмом для идеальных растворов равняется мольной доле первого компонента. Для второго компонента то же самое.

$$\mu_1^{(\text{ж})}(x_1) = \mu_1^o(x_1 = 1) + RTlnx_1 \quad (10.14)$$

$$\mu_2^{(\text{ж})}(x_1) = \mu_2^o(x_1 = 0) + RTln(1 - x_1) \quad (10.15)$$

Получились соотношения для химических потенциалов двух компонентов в жидком или твердом растворе, который подчиняется закону Рауля (выражение получено в условиях постоянства температуры и давления). В природе практически не встречается идеальных растворов. Примером идеального раствора является смесь воды и D_2O. Молекулы, конечно, взаимодействуют, но все они взаимодействуют одинаково. Но даже в этом случае есть некоторые отклонения от закона Рауля.

На самом деле вместо пунктирных линий выполняются зависимости давления от состава компонентов, изображенные красными линиями (Рис. 10. 8). Парциальные давления компонентов могут не подчиняться закону Рауля. Льюис предложил вместо концентраций, выраженных в мольных долях, ввести специальную функцию и назвал ее исправленной концентрацией или активностью. Полностью сохраняется выражение для химического потенциала, но мольная доля заменяется активностью.

$$\mu_1^{(\text{ж})}(x_1) = \mu_1^o(x_1 = 1) + RTlna_1 \quad (10.16)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Когда мы выводили выражение 10.13, мы не делали никаких предположений о законе Рауля. Поэтому соотношение 10.13 по-прежнему верно. Только в случае реальных растворов, измеряя отношения двух парциальных давлений, мы будем получать не мольную долю, а активность. Определить активность можно с помощью метода давления пара. Берем два раствора: чистое вещество и раствор любого состава, измеряем над ними парциальные давления и определяем активность по формуле 10.13.

Активность – это функция, введенная из чисто математических соображений, физическая природа этой величины не совсем ясна, и в разных растворах она будет иметь совершенно разную связь смольной долей. Введем понятие коэффициент активности. Активность можно представить, как произведение

$$a_1(T,p,x_1) = \gamma_1(T,p,x_1) \cdot x_1 \tag{10.17}$$

Где $\gamma_1(T,p,x_1)$ - коэффициент активности, ни в коем случае не константа.

Закон Генри, предельно разбавленный раствор

Вернемся к Рис. 10. 8. Нет на свете идеальных растворов, таких, для которых во всем интервале концентраций выполнялся бы закон Рауля. Но когда в растворе много первого компонента — это почти чистый первый компонент, красная и пунктирная линии начинают совпадать. Для обычных растворов неэлектролитов эта зона от x_1=1 до 0,95. Там активность равна мольной доле ($\gamma_1 = 1$), и можно пользоваться уравнением 10.14. Если в растворе много второго компонента, то можно использовать уравнение 10.15. Химический потенциал идеального раствора (10.14) при x_1=1 равен химическому потенциалу чистого компонента. То же самое и в реальном растворе: для чистого компонента активность равняется 1.

Другая важная концентрационная зона – разбавленные растворы. С ними мы чаще всего сталкиваемся в химии, особенно в аналитике. Там, где много второго компонента, для последнего выполняется закон Рауля, а для первого компонент красная линия не совпадает с пунктирной, но это тоже прямая, неизогнутая линия (Рис. 10. 8). В этой области для первого компонента выполняется закон Генри (10.18).

$$p_1(x_1) = kx_1 \tag{10.18}$$

Давление опять пропорционально мольной доле, но коэффициент пропорциональности – это не давление чистого компонента, а некоторый коэффициент k, который называется константой Генри. Она для каждого компонента своя и зависит от температуры. Тогда преобразуем химический потенциал.

$$\mu_1(x_1 \to 0) = \mu_1^o + RTlna_1 = \mu_1^o + RTln\frac{p_1(x_1 \to 0)}{p_1^o(x_1 = 1)} = \mu_1^o + RTln\frac{k}{p_1^o(x_1 = 1)} + RTlnx_1$$

$$\mu_1(x_1 \to 0) = \mu_1^{\otimes} + RTlnx_1 \tag{10.19}$$

Вводим новый стандартный химический потенциал $\mu_1^{\otimes}$. Это химический потенциал в идеальном разбавленном растворе, когда раствор подчиняется закону Генри по первому компоненту.

Лекция 11. Энергия Гиббса образования раствора. Уравнение Шредера. Уравнение ван-Лаара

Энергия Гиббса образования раствора и выражения для химических потенциалов компонентов в растворе

Мы обсуждали двухкомпонентные системы, содержащие жидкие и твердые растворы. Среднемольная энергия Гиббса таких растворов равна.

$$G^*(T,p,x_1) = x_1\mu_1 + (1-x_1)\mu_2 \qquad (11.1)$$

На Рис. 11. 1 красная прямая линия соединяет химические потенциалы чистых компонентов. Прямая линия — это гетерогенная смесь, когда первый и второй компонент не смешиваются, а остаются как две отдельные фазы. Если происходит смешение, происходит понижение энергии Гиббса раствора. Значит, кривая для раствора идет ниже, чем красная прямая линия, и выпукла вниз. Разница между гетерогенной смесью и тем, что есть в реальности, называется энергией Гиббса образования раствора или энергией Гиббса смешения раствора.

$$\Delta G^*(T,p,x_1) = x_1(\mu_1 - {\mu_1}^o) + (1-x_1)(\mu_2 - {\mu_2}^o) \qquad (11.2)$$

Где ${\mu_1}^o, {\mu_2}^o$ - это химические потенциалы чистых компонентов.

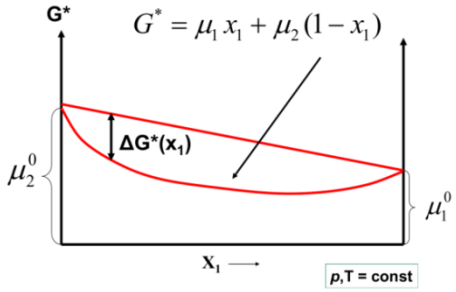


Рис. 11. 1 Энергия Гиббса раствора.

Ранее мы получили выражение для химического потенциала в растворе.

$$\mu_1(T,p,x_1) = \mu_1^o(T,p,x_1=1) + RTlnx_1 \qquad (11.3)$$

Мольная доля x_1 отражает состав раствора, ее можно заменить на x_2. μ^0_1 - это химический потенциал чистого компонента при x_1=1. Выражение справедливо только для идеальных растворов, которых в природе практически не существуют. Затем мы избавились от условия идеальности и получили выражение 11.4, которое справедливо уже для любых реальных растворов.

$$\mu_1(T,p,x_1) = \mu_1^o(T,p,x_1=1) + RTlna_1 \qquad (11.4)$$

Мы заменили реальную измеряемую концентрацию исправленной концентрацией, которая называется активностью. Точно так же, как в газах, при переходе от идеального газа к реальному, мы сохранили значение стандартного потенциала. Это приводит к тому, что константы равновесия химических реакций будут одинаковы и для идеального случая, и для реального. Но нам нужно не забывать заменять концентрации

активностями при переходе к неидеальному случаю. Мы также получили выражение для бесконечно разбавленного раствора ($x_1 \to 0$).

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^{\otimes}(T, p, \text{раств.}) + RTlnx_1 \qquad (11.5)$$

Стандартный химический потенциал $\mu_1^{\otimes}$ изменился, он тоже зависит от давления и температуры, но теперь он зависит еще и от растворителя, в котором растворен первый компонент. В реальности идеальные растворы существуют только тогда, когда x_1 стремится к единице.

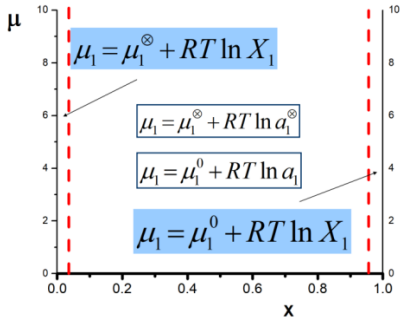


Рис. 11. 2 Области применимости закона Рауля и закона Генри.

На Рис. 11. 2 в области справа, где находится чистый первый компонент, для него работает закон Рауля и справедливо выражение 11.3. Во всей области концентраций, не считая тех областей, которые ограничены вертикальной пунктирной линией, работает основное выражение 11.4. Если концентрация первого компонента в растворе низкая, то для него начинает работать закон Генри. Если для одного компонента выполняется закон Рауля, то тогда для второго компонента, которого мало, будет работать закон Генри. И наоборот. Вертикальная пунктирная линия для каждого раствора будет проходить по-своему. Но если это раствор неэлектролита, то границы находятся в областях концентраций 0-0,05 и 0,95-1.

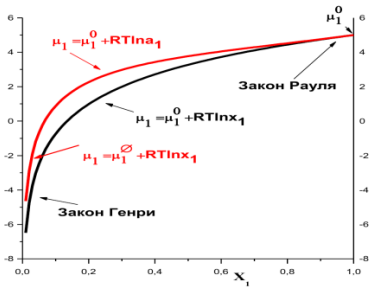


Рис. 11. 3 Химический потенциал первого компонента в растворе.

Обсудим подробнее стандартный химический потенциал $\mu_1^{\otimes}$. Черная кривая – это гипотетический идеальный раствор, а красная – это реальный раствор (Рис. 11. 3). Когда концентрация высокая, красные и черные линии сливаются. В области малых концентраций и для идеального раствора, и для реального видно, что химический потенциал уходит на минус бесконечность. Красная и черная линии становятся

параллельными, и уходя на бесконечность становятся все более параллельными. Существование такого предела – это и есть закон Генри. Стандартный химический потенциал $\mu_1^{\otimes}$ можно задать с помощь следующего выражения.

$$\mu_1^{\otimes} = \lim_{x_1 \to 0} (\mu_1 - RTlnx_1) \tag{11.6}$$

Ранее мы получили связь разных стандартных химических потенциалов.

$$\mu_1^{\otimes} = \mu_1^{o} + RTln\frac{k}{p_1^{o}(x_1 = 1)} \tag{11.7}$$

Стандартные значения можно было выбрать по-другому, но их выбрали именно таким образом, потому что это удобно. С обычным стандартным химическим потенциалом μ_1^{o} не всегда удобно работать. Например, у нас раствор NaCl в воде. Стандартное состояние – чистый жидкий NaCl при комнатной температуре в природе не существует, и использовать его не очень удобно. Часто мы имеем дело с растворами, где, например, воды много, а NaCl мало, и для описания такого случая подходит $\mu_1^{\otimes}$. Для описания растворов газов в жидкостях также используют $\mu_1^{\otimes}$, например, для раствора кислорода в воде, поскольку чистый жидкий кислород при комнатной температуре брать неудобно.

Есть ещё одно определение $\mu_1^{\otimes}$. Говорят, что $\mu_1^{\otimes}$ - это химический потенциал гипотетического бесконечно разбавленного раствора, где $x_1=1$. Такого раствора нет, это гипотетический раствор, в котором частицы очень далеко разведены, якобы бесконечно разбавленный раствор, но, тем не менее, $x_1=1$. Давление над таким раствором равно константе Генри k_1. Если физически вы это себе представляете, то можно воспользоваться таким определением. Но лучше использовать строгую математическую формулировку 11.7.

Теоретически предсказать значение активности очень сложно, однако есть хороший метод ее определения. С помощью метода давления пара (11.8) всегда легко можно определить активность. Он работает в случаях, когда пар над жидким или твердым раствором является идеальным газом. Если он будет реальным газом, то придется заменить давление на фугитивность.

$$a_1 = \frac{p_1(x_1)}{p_1^{o}(x_1 = 1)} = \frac{f_1(x_1)}{f_1^{o}(x_1 = 1)} \tag{11.8}$$

Таблица 11. 1 Химические потенциалы в различных системах.

Фаза	μ	$\mu^{o}, \mu^{\otimes}$
Ид. газ	$\mu^{o}(T) + RTln\frac{p}{p^{o} = 1\text{бар}}$	$\mu^{o}(T, p = 1\text{бар})$
Реал. газ	$\mu^{o}(T) + RTln\frac{f}{p^{o} = 1\text{бар}}$	$\left(\frac{\partial \mu^{o}}{\partial T}\right)_p = -S^{o}; \left(\frac{\partial \mu^{o}}{\partial p}\right)_T = 0$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Ид. жд.,(тв.) Реал. жд.,(тв.)	$\mu^o(T,p) + RTlnx$ $\mu^o(T,p) + RTlna$	$\mu^o(T,p,x=1)$ $\left(\frac{\partial\mu^o}{\partial T}\right)_p = -S^o; \left(\frac{\partial\mu^o}{\partial p}\right)_T = V^o$
Разб. жд.,(тв.)	$\mu^{\otimes}(T,p,\text{раств.}) + RTlnx$	$\mu^{\otimes} = \lim_{x\to 0}(\mu - RTlnx)$ $\left(\frac{\partial\mu^{\otimes}}{\partial T}\right)_p = -S^{\otimes}; \left(\frac{\partial\mu^{\otimes}}{\partial p}\right)_T = V^{\otimes}$

Экстракционное равновесие

Мы ввели представление о химическом потенциале в жидком и твердом растворах. Теперь сравним его с тем, что у нас было для газов, и попробуем понять свойства нового химического потенциала (Таблица 11. 1). Стандартный химический потенциал для идеального и реального газа равны и не зависят от давления, поскольку p^0=1 бар, но зависят от температуры. Поэтому константа равновесия химической реакции с газами не зависит от общего давления. Стандартные значения химических потенциалов идеальных и реальных растворов зависят от давления, потому что стандартность для них означает чистоту компонента. В разбавленных растворах $\mu^{\otimes}$ зависит от температуры, давления и растворителя.

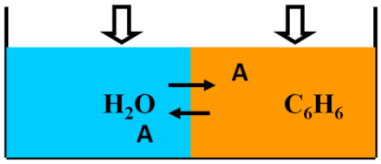


Рис. 11. 4 Экстракционное равновесие.

Попробуем описать распределение вещества между двумя фазами. Например, экстракцию. Будем рассматривать распределение между водной фазой и органической. Причем фазы не смешиваются. Установилась фазовое равновесие.

$$\mu_{H_2O}^{H_2O} < \mu_{H_2O}^{C_6H_6}; \mu_{C_6H_6}^{C_6H_6} < \mu_{C_6H_6}^{H_2O}; T_{H_2O} = T_{C_6H_6};\ p_{H_2O} = p_{C_6H_6};\ \mu_A^{H_2O} = \mu_A^{C_6H_6}$$

Если хоть сколько-нибудь воды попробует раствориться в бензоле, то это с самого начала будет невыгодно. Это условие полной несмешиваемости. То же самое для бензола, который растворён либо в самом себе, либо в воде. Условие фазового равновесия для вещества А, которое может перемещаться между двумя фазами $\mu_A^{H_2O} = \mu_A^{C_6H_6}$.

Найдем распределение вещества А между двумя фазами. Будем считать оба раствора идеальными, чтобы получить выражение через мольные доли.

$$\mu_A^o + RTlnx_A^{H_2O} = \mu_A^o + RTlnx_A^{C_6H_6} \Rightarrow x_A^{H_2O} = x_A^{C_6H_6}$$

Стандартные химические потенциалы чистого вещества в воде и в бензоле равны. В растворах, подчиняющихся закону Рауля, явление распределение вещества между двумя фазами не наблюдается $\left(x_A^{H_2O} = x_A^{C_6H_6}\right)$. Таким способом описать экстракцию нельзя. Предположим, что в обеих фазах низкие концентрации А, т.е. идеально разбавленный раствор, подчиняющийся закону Генри.

$$\mu_A^{\otimes,H_2O} + RTlnx_A^{H_2O} = \mu_A^{\otimes,C_6H_6} + RTlnx_A^{C_6H_6}$$

Стандартные потенциалы бесконечно разбавленных растворов зависят от растворителя. Введем понятие энергии Гиббса переноса из одной фазы в другую.

$$\mu_A^{\otimes,H_2O} - \mu_A^{\otimes,C_6H_6} = -\Delta G_{A,\text{перенос}}^{\otimes} = RTln\frac{x_A^{C_6H_6}}{x_A^{H_2O}} \quad (11.9)$$

В момент равновесия отношения двух концентраций будет постоянно, и оно будет равняться.

$$K = \frac{x_A^{C_6H_6}}{x_A^{H_2O}} = e^{-\frac{\Delta G_{A,\text{перенос}}^{\otimes}}{RT}} \quad (11.10)$$

Где K - это константа распределения между двумя фазами.

Мембранное равновесие, уравнение Вант-Гоффа

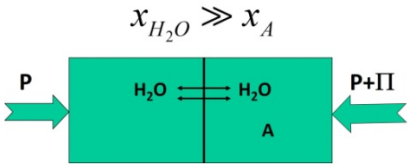


Рис. 11. 5 Мембранное равновесие.

Другой пример – не фазовое, а чуть более сложное мембранное равновесие (Рис. 11. 5). Черная вертикальная полоска — это мембрана. Она задерживает вещество А в правой части системы. Вещество А не может перейти в водную фазу сквозь мембрану. А вода спокойно движется в обе стороны. Кроме того, у нас могут быть разные давления на фазы. Запишем условие мембранного равновесия.

$$\mu_{H_2O}^{o}(T,p) = \mu_{H_2O}^{o}(T,p+\pi) + RTlnx_{H_2O} \quad (11.11)$$

Для вещества А подобное равенство записать нельзя. Его можно записать только для воды. Поскольку концентрация А в правой части очень маленькая, то можно предположить, что в правой части для воды выполняется закон Рауля. Зависимость стандартного потенциала от давления имеет вид

$$\mu_{H_2O}^{o}(T,p+\pi) = \mu_{H_2O}^{o}(T,p) + \int_{p}^{p+\pi} Vdp = \mu_{H_2O}^{o}(T,p) + V(p+\pi-p)$$

При этом считаем, что объём не зависит от давления и его можно вынести за знак интеграла. Тогда выражение 11.11 преобразуется в выражение 11.12.

$$\mu^o_{H_2O}(T,p) = \mu^o_{H_2O}(T,p) + V\pi + RTlnx_{H_2O} \quad (11.12)$$

Заменим x_{H_2O} через x_A. Если $x_A \to 0$, то логарифм можно заменить на -x_A.

$$V\pi = -RTln(1 - x_A) = RTx_A \quad (11.13)$$

Определим необходимое для равновесия избыточное давление, т.е. осмотическое давление.

$$\pi = \frac{RTx_A}{V_{H_2O}} \quad (11.14)$$

Получилось уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления. Мольная доля воды должна быть порядка 0,95. Иначе вместо мольной доли нужно ставить активность и всё пересчитывать.

На этом принципе основано закачивание в себя воды деревьями и другими растениями. В корнях запасается некоторое количество вещества А. В результате, вода начинает подниматься по корням, при этом масса воды создает дополнительное давление. Чем больше дерево запасет вещества А в корнях, тем выше поднимется столб. С этим связана история о том, как погубили деревья по дороге от метро к университету в 90-х годах. Люди насыпали вещество А рядом с деревьями, когда рассыпали вещества для таяния снега. В результате концентрация А была в корнях и земле одинаковая. Дополнительное давление не развивается, и дерево не впитывает влагу и погибает от засухи зимой.

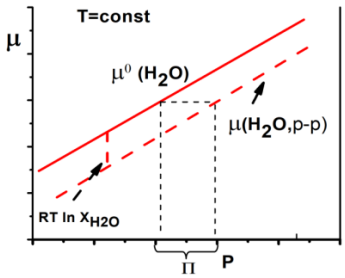


Рис. 11. 6 Зависимость химического потенциала от давления.

На Рис. 11. 6 изображена зависимость химического потенциала от давления. Производная химического потенциала по давлению равна молярному объёму$\left(\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V\right)$, она всегда положительна. Значит, химический потенциал с давлением должен расти. Красная сплошная линия (Рис. 11. 6) — это химический потенциал чистой воды, как функции от давления. Пунктирной линией обозначен химический потенциал воды в растворе, когда там дополнительно есть немного А. Всегда пунктирная идет ниже, чем сплошная, потому что разница между ними равна $RTlnx_1$, которая меньше нуля, т.к. мольная доля воды меньше единицы. Если между ними возникает равенство, то есть два значения химических потенциалов лежат на одной черной пунктирной линии,

параллельной оси X, то всегда давление над раствором больше, чем давление над чистой жидкостью.

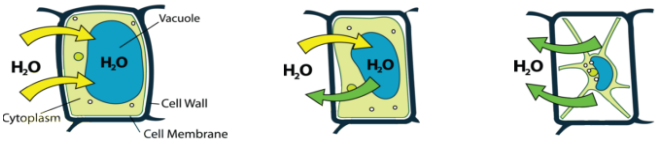


Рис. 11. 7 Явление осмоса в живых клетках.

Пример из биологии. На Рис. 11. 7 изображена клетка, ограниченная от окружающей среды клеточной мембраной. Допустим вода закачивается в клетку через мембрану, при этом клетка раздувается и за счет упругости мембраны возникает большее давление. У клетки в середине правильное давление и она в нормальном состоянии. Слева у клетки давление больше, чем нормальное, это гиперувеличенная клетка. А справа наоборот тот вариант, когда слишком маленькое давление внутри. Если количество вещества А снаружи слишком большое, тогда вода из клетки начнет выливаться наружу. Отсюда понятия изотонического, гипертонического, гипотонического растворов. Концентрация NaCl в клетке обычно равна 9 г на литр воды. NaCl в данном случае – это вещество А, о котором мы говорили. Осмотическое давление физиологического раствора примерно равно 8 бар. Если слишком низкая концентрация солей, вода пойдет из клетки – это гипотонический вариант. И наоборот если она слишком высокая, тогда вода польется в клетку.

Криоскопический и эбулиоскопический эффекты

Обсудим коллигативные свойства растворов. Рассматриваем фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Мы знаем, что чистое вещество плавится при одной температуре, а если оно чуть-чуть загрязнено, тогда температура плавления будет меньше.

$$T'_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} - \Delta T$$

Плавление — это фазовое равновесие между жидкой и твердой фазы. Условия равновесия:

$$T^{(\text{тв})} = T^{(\text{ж})};\ p^{(\text{тв})} = p^{(\text{ж})};\ \mu_B^{o,\text{тв}}(T_{\text{пл}}) = \mu_B^{o,\text{ж}}(T_{\text{пл}})$$

Твердая фаза состоит целиком из чистого твердого В, мольная доля компонента В равна единице. Расплавленное вещество В немного загрязнили, в жидкой фазе присутствуют небольшое количество примесей. Мы можем использовать закон Рауля. Предположим, что в жидком состоянии образовался раствор, и в нем химический потенциал компонента В подчиняется закону Рауля.

$$\mu_B^{o,\text{тв}}(T'_{\text{пл}}) = \mu_B^{o,\text{ж}}(T'_{\text{пл}}) + RT'_{\text{пл}} ln x_B \qquad (11.15)$$

Запишем разницу энергии Гиббса чистых твердого и жидкого вещества В.

$$G_B^{o,\text{тв}} - G_B^{o,\text{ж}} = \mu_B^{o,\text{тв}} - \mu_B^{o,\text{ж}} = RT'_{\text{пл}} ln x_B$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Энергию Гиббса по определению можно выразить через энтальпию и энтропию ($G = H - TS$). Тогда получим следующее выражение.

$$(H_B^{o,\text{тв}} - H_B^{o,\text{ж}}) - T'_{\text{пл}}(S_B^{o,\text{тв}} - S_B^{o,\text{ж}}) = RT'_{\text{пл}} ln x_B$$

В левой части записаны отрицательные энтальпия плавления чистого вещества $\Delta H^o_{\text{пл}}$ и энтропия плавления чистого вещества $\Delta S^o_{\text{пл}}$, потому что энтальпии и энтропии относятся к процессу, в котором твердое превращается в жидкость.

$$-\Delta H^o_{\text{пл}} + T'_{\text{пл}} \Delta S^o_{\text{пл}} = RT'_{\text{пл}} ln x_B$$

Температура $T'_{\text{пл}}$ на самом деле это температура равновесия уже не для нормального плавления, а для плавления загрязненного вещества. Для фазовых переходов первого рода если мы берем табличную температуру плавления чистого вещества, то существует связь между энтропией и энтальпией плавления.

$$\Delta S^o_{\text{пл}} = \frac{\Delta H^o_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$$

Здесь стандартность обозначает чистоту, а вовсе не давление на фазы. Используя это равенство получим:

$$-\Delta H^o_{\text{пл}} \left(1 - \frac{T'_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}\right) = RT'_{\text{пл}} ln x_B = RT'_{\text{пл}} \ln(1 - x_A) = -RT'_{\text{пл}} x_A$$

$$\Delta H^o_{\text{пл}} \left(\frac{T_{\text{пл}} - T'_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}\right) = RT'_{\text{пл}} x_A$$

Выразим $\ln(1 - x_A)$ через x_A, так же как в случае уравнения Вант-Гоффа ($x_A \to 0$). Получим выражение для изменения температуры плавления.

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{пл}} T'_{\text{пл}} x_A}{\Delta H^o_{\text{пл}}} \approx \frac{RT_{\text{пл}}{}^2 x_A}{\Delta H^o_{\text{пл}}} \qquad (11.16)$$

Это явление называется криоскопическим эффектом. Обычно предполагают, что разница между температурами небольшая, и произведение температур заменяют на табличную температуру плавления в квадрате. Главное наше предположение, которое здесь использовалось, состоит в том, что величина примеси очень небольшая, и мы можем рассматривать раствор как идеальный. Если это не так, тогда с самого начала нужно подставлять активность и исправлять все выражения.

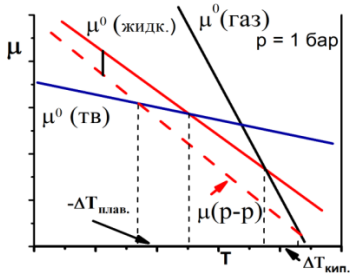


Рис. 11. 8 Криоскопический и эбуллиоскопический эффекты.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

На Рис. 11. 8 мы видим зависимость химического потенциала от температуры при постоянном давлении. Синяя линия — это химический потенциал твердого вещества А. Красная сплошная – это чистая жидкость А. Пересечение двух линий это нормальная температура плавления. Пунктирная красная это химический потенциал компонента А в жидком растворе. Мы видим, что пунктирная красная всегда идет ниже чем сплошная красная, потому что добавляется отрицательное слагаемое, т. к. мольная доля меньше единицы, а значит логарифм отрицательный. В результате, пунктирная красная обязательно пересечет синюю линию левее, чем сплошная красная. Криоскопический эффект всегда отрицательный. С помощью этого эффекта можно определить чистоту вещества.

А как будет меняться температура кипения вещества при загрязнении? Кипение — это равновесие между жидкой и газообразной фазами. Когда говорят об изменении температуры кипения, имеют в виду фазовое равновесие при внешнем давлении, как правило, 1 бар. Будем считать, что жидкость немножко загрязнена. Температуры обеих фаз равны. Давления тоже. Вернемся к Рис. 11. 8. Черная линия – это газ. Жидкость должна закипеть, значит, при давлении p = 1 бар линия потенциала жидкости должна пересечься с черной кривой. Сплошная красная линия – это жидкость, а красная пунктирная - это загрязненная жидкость. Из графика видно, что температура кипения в этом случае будет выше, чем температура кипения в случае чистой жидкости. Во всем остальном предыдущая задача совпадает с этой. Значит можно записать, что изменение температуры.

$$\Delta T = -\frac{RT_{\text{кип}}{}^2 x_A}{\Delta H^o_{\text{кип}}} \tag{11.17}$$

В этом случае А – примесь. Это эбуллиоскопическое уравнение.

Уравнение Шредера, уравнение Ван-Лаара

Рассмотрим зависимость растворимости вещества в двухкомпонентной системе от температуры. У нас есть чистое вещество А, оно растворяется в В. Твёрдое вещество А приходит в равновесие с раствором, где растворитель В и жидкое вещество А. Предположим, что А в растворе с В подчиняется закону Рауля.

$$\mu_A^{o,\text{тв}} = \mu_A^{o,\text{ж}} + RTlnx_A$$

Если будет большая концентрация, то придется уже ставить активность. Температуры твердого вещества и жидкости одинаковые ($T^{(\text{тв})} = T^{(\text{ж})}$), и давления на поверхность твердого вещества и раствора тоже одинаковые ($p^{(\text{тв})} = p^{(\text{ж})}$). Считаем давление постоянным, допустим это атмосферное давление. Запишем выражение.

$$-(\mu_A^{o,\text{ж}} - \mu_A^{o,\text{тв}}) = RTlnx_A$$

Минус в левой части ставим для того, чтобы выражение получилось, как для процесса плавления (твердое→жидкое). Разделим обе части на температуру.

$$-\frac{\Delta G^o_{\text{пл}}}{T} = Rlnx_A \tag{11.18}$$

Левая часть этого выражения зависит только от температуры, потому что $\Delta G^o_{\text{пл}}$ для чистого вещества, значит от концентрации не зависит, а давление мы считаем постоянным. Продифференцируем полученное выражение по температуре и разделим переменные.

$$d\left(-\frac{\Delta G^o_{\text{пл}}}{T}\right) = -\left(\frac{\partial \frac{\Delta G^o_{\text{пл}}}{T}}{\partial T}\right)_p dT = Rdlnx_A \tag{11.19}$$

В левой части получилось уравнение Гиббса-Гельмгольца.

$$\frac{dlnx_A}{dT} = \frac{\Delta H^o_{\text{пл}}}{RT^2} \tag{11.20}$$

Получилось уравнения Шредера. Оно отражает зависимость растворимости А в В от температуры. Применимость такого уравнения очень небольшая. Нас больше интересуют, случаи, когда концентрация растворенного вещества очень маленькая и вещество подчиняется закону Генри. В этом случае выражение можно преобразовать. И вместо $\Delta H^o_{\text{пл}}$ взять энтальпию или теплоту переноса вещества из твердого состояния в бесконечно разбавленный раствор $\Delta H^{\otimes}_{\text{пл}}$. И тогда получится более действенное выражение. Чтобы получить выражение для любых концентраций нужно мольную долю заменить на активность, и тогда выражение 11.18 преобразовать в выражение 11.19 уже нельзя. Потому что активность будет зависеть и от концентрации, и от температуры.

Найдем зависимость растворимости от давления. Вместо производной по температуре выражения 11.18 нужно взять производную по давлению при постоянной температуре. Производная энергии Гиббса по давлению равна объёму.

$$-\left(\frac{\partial \frac{\Delta G^o_{\text{пл}}}{T}}{\partial p}\right)_T = R\left(\frac{\partial lnx_A}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial lnx_A}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^o_{\text{пл}}}{RT} \tag{11.21}$$

Получилось уравнение Ван-Лара. $\Delta V^o_{\text{пл}}$ – это изменение мольного объёма в процессе растворения. Коллигативные свойства — это свойства растворов, вытекающие из рассмотрения фазовых равновесий, в которых компонент в жидкой фазе или в твердой фазе подчиняется закону Рауля.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 12. Двухкомпонентные системы. Законы Гиббса-Коновалова

Коллигативные свойства растворов

Описывая фазовые равновесия в двухкомпонентных системах, мы предполагали, что вещество 1 — это компонент идеального раствора.

$$\mu_1^{\text{газ}} = \mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{o,\text{ж}} + RTlnx_1$$

Первого компонента в жидком растворе порядка 95 %. Поэтому вместо активности мы писали мольную долю, и в результате получили выражение для понижения температуры плавления.

$$\Delta T = \frac{R{T_{\text{пл}}}^2 x_2}{\Delta H^o_{\text{пл}}} \tag{12.1}$$

Где x_2 – это мольная доля какой-то примеси в компоненте 1. Для температуры кипения получилось выражение 12.2.

$$\Delta T = -\frac{R{T_{\text{кип}}}^2 x_2}{\Delta H^o_{\text{кип}}} \tag{12.2}$$

Температура кипения повышается, а температура плавления понижается. В случае осмотического равновесия мы получили формулу Вант-Гоффа для осмотического давления 12.3.

$$\pi = \frac{RTx_2}{V} \tag{12.3}$$

Также мы вывели зависимость растворимости от температуры при постоянном давлении - уравнение Шредера 12.4.

$$\left(\frac{\partial lnx_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^o_{\text{пл}}}{RT^2} \tag{12.4}$$

Эта формула работает для очень концентрированных растворов, где $x_1 \to 1$. Коллигативные свойства определяются одним параметром, примесь всюду представлена одним и тем же параметром - мольной долей x_2. Не имеет значение, что это за примесь, до тех пор, пока мы предполагаем, что происходит растворение второго компонента с образованием идеального раствора.

Параметры смешения для идеального раствора

Рассмотрим, как устроены двухкомпонентные растворы. Начнём с идеального раствора. У нас есть выражение для энергии Гиббса образования раствора или смешения двух компонентов.

$$\Delta G^*_f = x_1(\mu_1 - {\mu_1}^o) + (1 - x_1)(\mu_2 - {\mu_2}^o) \tag{12.5}$$

Звездочка указывает на то, что величина относится к одному молю раствора. Стандартность обозначает чистоту компонентов. Когда у нас $x_1 = 1$, химический потенциал первого компонента равен стандартному химическому потенциалу, и энергия Гиббса смешения равна нулю. То же самое при $x_2 = 1$. Термодинамика не предсказывает

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

вида выражения 12.5. В реальном растворе, например, химический потенциал первого компонента можно представить следующим образом.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTlna_1 \quad (12.6)$$

Где a_1 – это активность первого компонента. Мы знаем способ экспериментального определения активности. Но предсказать её заранее мы не можем.

$$a_1 = \frac{p_1(x_1)}{p_1^o(x_1 = 1)} = \gamma_1 x_1$$

В каждой двухкомпонентной системе она будет какая-то своя и термодинамических уравнений, описывающих ее, не существует. Активность иногда представляют в виде коэффициента активности, умноженного на мольную долю. Коэффициент активности зависит от концентрации, температуры и давления. Определить коэффициент активности через давление пара можно с помощью выражения.

$$\gamma_1 = \frac{p_1(x_1)}{p_1^o(x_1 = 1)x_1}$$

Попробуем узнать ход зависимости энергии Гиббса смешения от состава. Для идеального раствора получим выражение 12.7.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTlnx_1;\ \mu_2 = \mu_2^o + RTln(1 - x_1)$$
$$\Delta G^{o,*}{}_f = RT\{x_1 lnx_1 + (1 - x_1)ln(1 - x_1)\} \quad (12.7)$$

Энтропия смешения образования равна производной энергии Гиббса.

$$\Delta S^{o,*}{}_f = -\left(\frac{\partial \Delta G^{o,*}{}_f}{\partial T}\right)_p = -R\{x_1 lnx_1 + (1 - x_1)ln(1 - x_1)\} \quad (12.8)$$

$$\Delta H^{o,*}{}_f = \Delta G^{o,*}{}_f + T\Delta S^{o,*}{}_f = 0 \quad (12.9)$$

Избыточные величины, регулярные и атермальные растворы

Энергия Гиббса образования в этом случае всегда меньше нуля. А энтропия получается положительной. Зная энтропию и энергию Гиббса можно найти энтальпию смешения, она в этом случае равна 0. Идеальный раствор служит в этом случае точкой отсчета. Вводится понятие избыточной энергии Гиббса — это разница между энергии Гиббса реального раствора и идеального. В случае реального раствора под логарифмом вместо мольных долей мы должны поставить выражение для активностей. Отсюда получим выражение для избыточной энергии Гиббса.

$$\Delta G^*{}_{\text{изб}} = \Delta G^*{}_{\text{реал}} - \Delta G^*{}_{\text{идеал}}$$
$$\Delta G^*{}_{\text{изб}} = RT\left\{x_1 ln\frac{a_1}{x_1} + (1 - x_1)ln\frac{a_2}{(1 - x_1)}\right\} = RT\{x_1 ln\gamma_1 + (1 - x_1)ln\gamma_2\} \quad (12.10)$$

Выражение для избыточной энергии Гиббса через энтальпию и энтропию 12.11.

$$\Delta G^*{}_{\text{изб}} = \Delta H^*{}_{\text{изб}} - T\Delta S^*{}_{\text{изб}} \quad (12.11)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

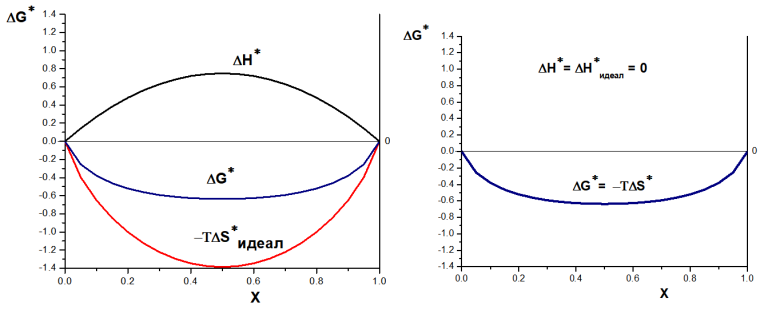


Рис. 12. 1 Параметры смешения реулярного (слева) и атермального растворов (справа).

Переходим к термодинамическим моделям раствора. В термодинамике нет четкого способа получения выражение для энергии Гиббса смешения для того, чтобы предсказать ход синей линии (Рис. 12. 1). Мы знаем только то, что она должна лежать ниже оси X. А также, она выпуклая вниз, то есть вторая производная во всем диапазоне концентраций больше 0. У регулярных растворов энтропия смешения точно такая же, как у идеального раствора. Избыточная энтропия смешения для регулярного раствора равна нулю. А энтальпия смешения у регулярного раствора не равна 0, как правило, это положительная величина. Такой модели подчиняются многие твердые и жидкие растворы металлов и ряд других соединений. Модель опирается на некоторые соображения о том, как этот раствор устроен на молекулярном уровне. Из этих соображений иногда в понятие регулярный раствор включают энтальпию подчиняющейся формуле $\Delta H^*_{изб} = A(1-x)x$. И в зависимости от величины A вид верхней кривой может меняться, давая разные значения энергии Гиббса. В том числе при некоторых значениях А может нарушаться условия вогнутости кривой $\Delta G^{o,*}$ вниз.

Другая модель, которая хорошо работает для полимеров – атермальный раствор (Рис. 12. 1). Энтальпия смешения совпадает с энтальпией идеального раствора, то есть она равна нулю, и избыточная энтальпия тоже равна 0. А энтропия не совпадает с энтропией идеального раствора.

В природе зависимости параметров смешения от состава бывают довольно сложными. Обязательно в любом растворе $\Delta G^{o,*}$ должна быть выпуклая вниз и всюду отрицательная. А энтальпия и энтропия могут быть любыми, даже могут менять знак. Из общего выражения для избыточной энергии Гиббса смешения (12.10) видно, что для определения избыточной энергии Гиббса придется экспериментально определить активности a_1 и a_2. Это можно сделать через давление пара. Проще работать в приближении Генри или в приближении идеальных растворов, но не всегда на практике это удаётся сделать.

Двухкомпонентные фазовые диаграммы

Ранее мы рассматривали диаграммы в однокомпонентной системе, где присутствовали газ, жидкость и твердая фазы. На диаграмме изображены при каждой

температуре и каждом давлении устойчивые в природе фазы. Если в области диаграммы написано твердая, то это означает что при данных температурах и давлениях самая низкая энергия Гиббса у твердой фазы.

Этот принцип сохраняется при работе с двухкомпонентными системами. Проблема заключается в том, что пространство становится 4-х мерным, и представить его наглядно сложно. Координаты – это давление, температура, концентрация и энергия Гиббса. И мы должны понять, допустим, при постоянных давлении и температуре, в каких областях концентрации какая из возможных фаз будет иметь наименьшую энергию Гиббса.

На Рис. 12. 2 видим график в плоскости, только две координаты: давление и концентрация. Температура постоянна. На Рис. 12. 2 изображены те же самые линии равновесия, что и в однокомпонентной системе. Здесь мы видим две линии. Запишем условия фазового равновесия в двухкомпонентной системе.

$$T^{(1)} = T^{(2)};\ p^{(1)} = p^{(2)};\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)};\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$$

Нигде не написано, что составы фаз должны совпадать. Если есть жидкий раствор некоторого состава, насыщенный пар над ним не обязан быть того же самого состава. На Рис. 12. 2 мы видим линии зависимости общего давления от состава пара (черная) и от состава жидкости (красная). Точка 1 находится в области высокого давления. Здесь существует жидкая фаза двухкомпонентного раствора. Точка 2 находится между двумя линиями. Это означает, что образуется двухфазная гетерогенная область, состоящая из пара $\left(x_1^{(\text{пар})}\right)$ и жидкости $\left(x_1^{(\text{ж})}\right)$. На краях графика находятся чистые компоненты, поэтому давления и составы жидкой и газообразной фазы совпадают.

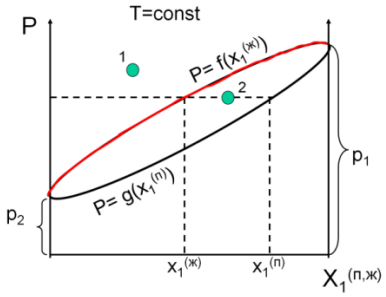


Рис. 12. 2 Диаграмма состояний жидкость-пар.

Законы Гиббса-Коновалова, разделение с помощью перегонки

Мы говорили, что не обязаны быть одинаковыми составы жидкости и пара. Но иногда такие точки появляются, они называются азеотропами (Рис. 12. 3). В этой точке Рис. 12. 3 давление максимальное, это закон Гиббса-Коновалова. Вспомним уравнение Гиббса-Дюгема и запишем его для каждой фазы, жидкой и газообразной.

$$\begin{gathered} S^{\text{пар}}dT - V^{\text{пар}}dp + x_1^{\text{пар}}d\mu_1 + \left(1 - x_1^{\text{пар}}\right)d\mu_2 = 0 \\ S^{\text{ж}}dT - V^{\text{ж}}dp + x_1^{\text{ж}}d\mu_1 + (1 - x_1^{\text{ж}})d\mu_2 = 0 \end{gathered} \qquad (12.12)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Уравнение Гиббса-Дюгема выводилось из условия однородности внутренней энергии, как функции своих естественных переменных. В уравнениях 12.12 стоят мольные энтропии и мольные объёмы (на 1 моль). Из условий фазового равновесия следует, что изменения давлений, температур и химических потенциалов в обеих фазах одинаковы. Мы рассматриваем случай, когда температура постоянна $(dT = 0)$. Докажем, что в точке где максимальное давление в системе составы должны совпасть $(dp = 0)$.

$$x_1^{\text{пар}} d\mu_1 + \left(1 - x_1^{\text{пар}}\right) d\mu_2 = 0$$
$$x_1^{\text{ж}} d\mu_1 + (1 - x_1^{\text{ж}}) d\mu_2 = 0$$

У нас два уравнения и две неизвестных. Выразим все через $d\mu_1$

$$x_1^{\text{пар}} d\mu_1 - x_1^{\text{ж}} \left(\frac{1 - x_1^{\text{пар}}}{1 - x_1^{\text{ж}}}\right) d\mu_1 = 0 \Rightarrow \frac{x_1^{\text{пар}}(1 - x_1^{\text{ж}}) - x_1^{\text{ж}}\left(1 - x_1^{\text{пар}}\right)}{1 - x_1^{\text{ж}}} d\mu_1 = 0$$

$$\frac{x_1^{\text{пар}} - x_1^{\text{ж}}}{1 - x_1^{\text{ж}}} d\mu_1 = 0 \qquad (12.13)$$

Химический потенциал при изменении концентрации в двухкомпонентной системе ни максимумов, ни минимумов не имеет это условие устойчивости системы. Поэтому если нам нужен 0 в правой части, дробь должна равняться 0. Это будет справедливо только тогда, когда составы пара и жидкости совпадут $\left(x_1^{\text{пар}} = x_1^{\text{ж}}\right)$. Причем, это может быть, как максимум, так и минимум общего давления. Это называется вторым законом Гиббса-Коновалова.

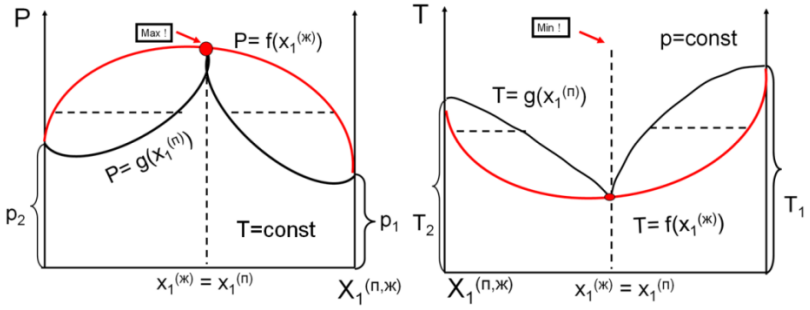


Рис. 12. 3 Азеотропные смеси.

На Рис. 12. 3 (слева) красная линия — это зависимость общего давления пара в системе от состава жидкости. Черная линия — это зависимость этого же самого давления от состава пара. Кривая для пара всегда должна лежать ниже, чем кривая для жидкости. Согласно первому закону Коновалова пар всегда обогащен легко летучим компонентом, у которого давление над чистым веществом выше. На Рис. 12. 2 это компонент 1. Здесь черная линия – пар, красная – жидкость. Чёрная линия лежит правее красной, то есть в паре всегда больше первого компонента, чем в жидкости. В точке 2 $x_1^{\text{пар}} > x_1^{\text{ж}}$.

Рассмотрим более сложный случай (Рис. 12. 3). Здесь легко летучий компонент – это азеотроп. Справа пар должен быть обогащен азеотропным составом. И то же самое

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

получается слева. На законах Коновалова основано разделение жидкости на компоненты (перегонка). Состав жидкости и состав пара не одинаковый (Рис. 12. 4). Идем из зеленой точки. Пар обогащен первым компонентом. Конденсируем пар. Получаем систему, где состав жидкость уже не $x_1^{(ж)}$, а $x_1^{(п)}$. Второй компонент у нас остался в жидкой фазе, это еще не чистый второй компонент, но жидкость, обогащенная вторым компонентом. Еще раз проводим такую же операцию. Над жидкостью мы получаем пар в нем еще больше первого компонента, и т.д. В результате получаем чистый первый компонент. В случае, когда есть азеотроп такое сделать нельзя (Рис. 12. 4). Упремся в азеотроп и справа и слева.

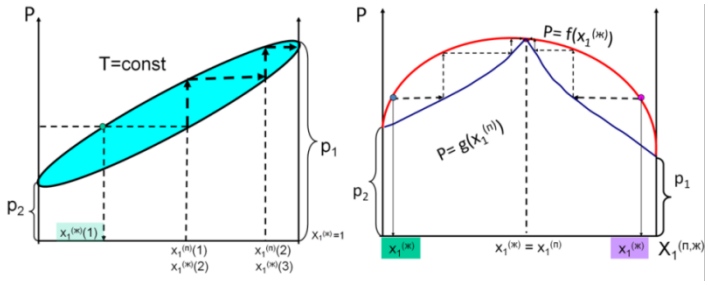


Рис. 12. 4 Разделение жидкостей.

Диаграммы плавкости для двухкомпонентных систем

Переходим к другому типу диаграмм. Раньше мы работали с фазовыми равновесиями пар-раствор, и на самом деле чаще всего мы говорили об органических жидкостях. Сейчас мы рассмотрим те же самые смеси, только содержащие твердые вещества (соли, металлы и др.). На Рис. 12. 5 представлена диаграмма плавкости. Внешнее давление постоянно. По оси X отложен состав системы в мольных долях. На вертикальных осях обозначены температуры плавления.

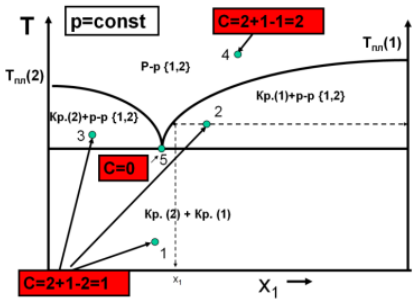


Рис. 12. 5 Диаграмма плавкости.

Области на этой диаграмме представляют собой те фазы, которые при данной температуре и данном составе имеют минимальную энергию Гиббса. Если мы попадаем на линию, то это – фазовое равновесие, где две фазы имеют одинаковую энергию Гиббса и могут существовать совместно. В точке 5, где сошлись три линии, условие фазового равновесия будет выполняться для трех фаз. Диаграмма отражает поведение смеси двух кристаллов. В нижней части диаграммы (точка 1) мы видим гетерогенную смесь двух кристаллов. Во всем диапазоне концентраций у нас одна смесь, только разное количество

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

первого и второго кристалла. На самом верху (точка 4) находится раствор (расплав). В области справа (точка 2) находится смесь первого кристалла и расплава (x_1). Запишем условия фазового равновесия в этой точке.

$$\mu_1^{\text{тв}} = \mu_1^{\text{ж}} = \mu_1^{o,\text{ж}} + RTlna_1$$
$$\mu_2^{\text{тв}} > \mu_2^{\text{ж}} = \mu_2^{o,\text{ж}} + RTlna_2$$

Второго компонента в твердой фазе нет, в этом случае он является возможным участником твердой фазы. Внешние давления на расплав и на кристалл и их температуры одинаковы $\left(T^{(\text{тв})} = T^{(\text{ж})};\ p^{(\text{тв})} = p^{(\text{ж})}\right)$.

Запишем правило фаз для рассматриваемой системы. Давление фиксировано, поэтому его не учитываем как свободный параметр.

$$\text{С} = \text{К} + 1 - \Ф \qquad (12.14)$$

Применим правило фаз к зеленым точкам (Рис. 12. 5). Точка 4 находится в расплаве. Число компонентов равно двум, поскольку система двухкомпонентная. Фаза одна — это раствор. Получилось две степени свободы, это означает, что зелёная точка может свободно менять свою координату по оси состава или менять свою температуру. В точке 2 находятся две фазы (кристалл 1 и расплав), а значит степеней свободы 1. В тройной точке (точка 5) в равновесии находятся три фазы, степень свободы равна 0. В нижней части диаграммы (точка 1) находятся две фазы, состоящие из чистого кристалла 1 и чистого кристалла 2. Тогда получается 1 степень свободы. Вспомним, что переменными в правиле фаз являются не составы, а химические потенциалы. Когда мы идем в этом случае параллельно оси X, у нас все время в равновесии находится 1 кристалл и 2 кристалл, меняется только их количество, а их химические потенциалы остаются теми же. Поэтому с точки зрения правила фаз ничего не происходит, мы все время видим одно и то же состояние, когда движемся вдоль оси X. Когда мы меняем температуру, то происходит изменение степени свободы, поскольку химический потенциал зависит от температуры.

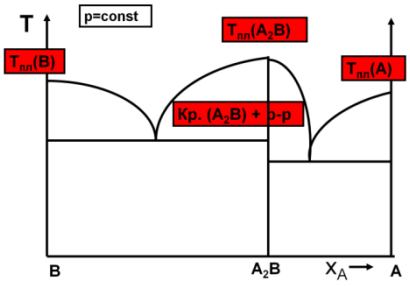


Рис. 12. 6 Система с конгруэнтно плавящимся соединением.

Рассмотрим диаграмму плавкости на Рис. 12. 6. Компоненты A и B образуют химическое соединение, которое тоже попало на диаграмму. И диаграмма разбилась на две части. Слева внизу кристаллы B и кристаллы соединения A_2B. А справа внизу

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

кристаллы A и A_2B. Всё остальное похоже на то, что было раньше. Стоит отметить, что на диаграмме две тройные точки.

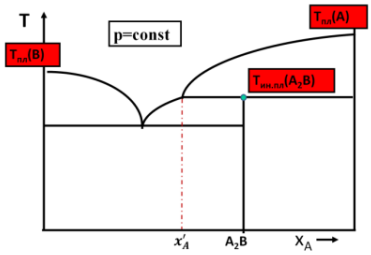


Рис. 12. 7 Система с инконгруэнтно плавящимся соединением.

Может быть случай, когда соединение A_2B разлагается, не достигнув своей температуры правления. С точки зрения термодинамики энергия Гиббса гетерогенной смеси, состоящей из раствора (x'_A) и чистого кристалла A, становится меньше, чем у соединение A_2B. Значит, при этой температуре A_2B распадается на расплав и чистый A. Диаграммы плавкости бывают гораздо сложнее, могут содержать по несколько инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся соединений.

Расслаивание двухкомпонентных систем, принцип выпуклой оболочки

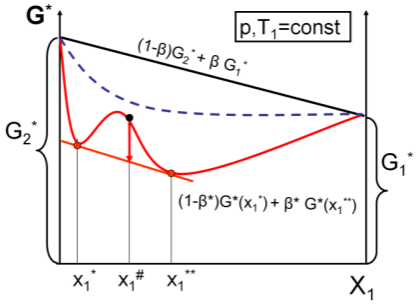


Рис. 12. 8 Зависимость среднемольной энергии Гиббса раствора от его состава.

На Рис. 12. 8 изображена зависимость энергии Гиббса двухкомпонентного раствора от состава. Черная линия - это гетерогенная смесь двух чистых кристаллов. β - это некоторый параметр, в данном случае он просто равен мольной доли. Он меняется и в результате уравнение описывает черную линию. Химический потенциалы 1ого и 2ого компонента остаются постоянными, меняется только β, то есть количество 1ой и 2ой фазы гетерогенной смеси.

Если компоненты смешиваются, образуется нормальный раствор (твердый или жидкий), то энергия должна быть ниже, чем сплошная черная линия (синяя пунктирная). Красная сплошная кривая лежит ниже, чем черная прямая, то есть этот раствор выгодней, чем гетерогенная смесь двух чистых. Но на красной кривой образовался максимум, его можно убрать, проведя прямую через точки локальных минимумов (Рис. 12. 8). Тогда образуется новая гетерогенная смесь (смесь, состоящая из двух фаз), только это уже не чистые компоненты, а растворы состава x_1^* и x_1^{**}. Линия по форме и по уравнению похожа на черную линию (Рис. 12. 8). Только в случае черной берется энергия Гиббса

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

чистых компонентов, фактически химические потенциалы чистых компонентов, а в случае красной прямой линии — это мольная энергия Гиббса в расчете на первый компонент в правом x_1^{**} и левом расплаве x_1^{*}. Гетерогенная смесь имеет более выгодную энергию Гиббса, чем раствор на красной изогнутой кривой. В этом случае мы увидим линию раздела двух фаз и два несмешивающихся раствора.

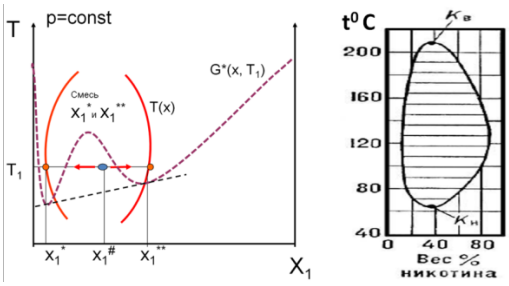


Рис. 12. 9 Расслаивание.

На Рис. 12. 9 (слева, красные кривые) представлена диаграмма плавкости расслаивающейся системы. Нет твердых фаз везде раствор, кроме одной области, в ней при определенных температурах и составах жидкость разваливается на две части жидкость 1 и жидкость 2. Энергия Гиббса в этом месте имела бы максимум, если бы система не расслоилась (Рис. 12. 9, слева, пунктирная кривая). На самом деле энергия Гиббса на этом участке будет описываться черной пунктирной линией. Две красные линии — это составы двух растворов, на которые распалась однородная фаза. При разных температурах она будет распадаться на фазы разного состава.

Пример: система никотин-вода (Рис. 12. 9, справа). Замкнутая кривая описывает область, где происходит распад на две фазы. Составы фаз, на который произошел распад, можно определить, если провести линию параллельно оси X (коноды) и опустить перпендикуляр в точках пересечения с замкнутой кривой. Самая нижняя и верхняя точки замкнутой кривой называются критическими точками (нижней и верхней, соответственно). Запишем условие фазового равновесия, которые здесь возникают.

$$T^{(\mathrm{p-p1})} = T^{(\mathrm{p-p2})};\ p^{(\mathrm{p-p1})} = p^{(\mathrm{p-p2})};\mu_1(x_1^{*}) = \mu_1(x_1^{**});\ \mu_2(x_1^{*}) = \mu_2(x_1^{**})$$

Гиббс утверждал, что в любой системе зависимость энергии Гиббса от состава при постоянной температуре и давлении, в данном случае в двухкомпонентной системе, должна представлять собой выпуклое множество. У нас есть отдельные точки (Рис. 12. 10). К выпуклому множеству должны принадлежать те точки, которые в случае соединения каких-то двух точек между собой находятся ниже получившейся линии (синяя линия). Мы смотрим гетерогенную смесь состава 1 и 2. Розовая точка 3, если это однородная фаза (например, раствор), имеет более высокую энергию Гиббса, чем смесь двух зеленых. Значит, к выпуклому множеству розовая точка не принадлежит. И мы должны зеленую точку 1 соединить со всеми возможными точками и отсечь все точки, которые в выпуклое множество не попадут. Точки, не попавшие в выпуклое множество существовать не могут.

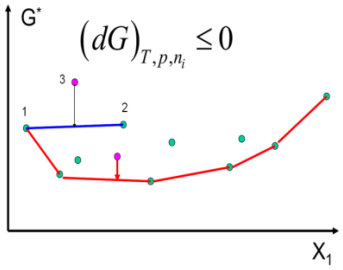


Рис. 12. 10 Выпуклая оболочка.

Пользуясь этим принципом, поймем, откуда берутся диаграммы состояния. На Рис. 12. 11(1) изображена зависимость энергии Гиббса и фазовая диаграмма. При температуре T_0 получается гладкая кривая, и во всей области составов при этой температуре находится раствор. Понижаем температуру и оказываемся ниже температуры плавления первого компонента (Рис. 12. 11, 2). Температура T_1 ниже температуры плавления первого компонента, значит, и энергия Гиббса (зеленая точка) чистого твердого вещества ниже, чем энергия Гиббса жидкого первого компонента при температуре T_1, поэтому жидкий компонент обязан превратиться в твердый. И вместо пунктирной кривой получается прямая линия. Вместо раствора образуется гетерогенная смесь раствора некоторого состава и чистого первого компонента. То же самое произойдет со второй стороны, когда мы опустимся ниже температуры плавления второго (Рис. 12. 11, 3). С двух сторон у нас появились гетерогенные области.

При температуре T_3 должна образоваться смесь двух кристаллов, но в одной точке еще может жить раствор (Рис. 12. 11, 4). Тогда энергия Гиббса системы будет касательной к энергии Гиббса раствора при этой температуре. Значит, при всех при всех составах гетерогенная смесь будет выгоднее, чем раствор, который изображается пунктирной линией. Аналогичная картина будет наблюдаться и на фазовой диаграмме.

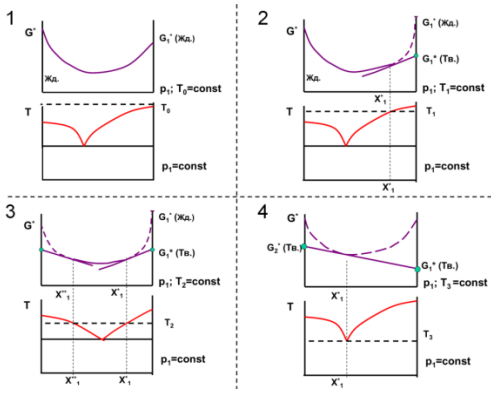


Рис. 12. 11 Энергия Гиббса и фазовые диаграммы.

На данный момент существует пакет программ, который позволяет строить диаграммы состояния исходя из энергии Гиббса, как функции состава температуры и давления. Гиббс это только предсказывал. Диаграммы с «чечевицами» жидкость-пар (Рис. 12. 2) легко описываются с помощью диаграмм энергии Гиббса.

Лекция 13. Фазовое равновесие. Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса

Принципы фазового равновесия и построения фазовых диаграмм

Ранее мы обсуждали фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Когда мы рассматривали системы с одним компонентом, то искали химический потенциал и его зависимость от давления и температуры. В результате мы получали фазовые диаграммы в координатах P-T. При каждом значении давления и температуры выживала та фаза, которая имела наименьшую энергию Гиббса.

То же самое происходит и в двухкомпонентной системе, только там все немного сложнее. Есть второй компонент, и поэтому энергия Гиббса системы начинает зависеть не только от температуры и давления, но и от состава. Энергия Гиббса при постоянной температуре или давлении на каждом составе должна достигнуть своего минимума. Исходя из этих соображений, мы обсуждали различные диаграммы и поняли, почему происходит расслаивание в двухкомпонентных системах.

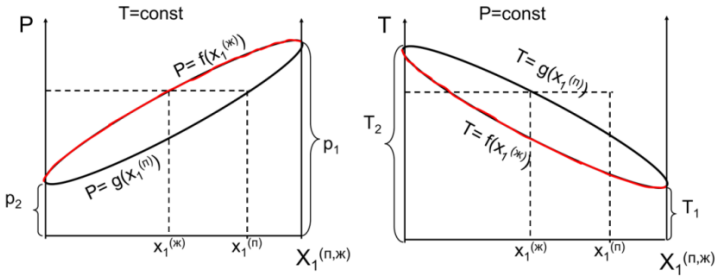


Рис. 13. 1 Фазовая диаграмма жидкость-пар.

Рассмотрим равновесие жидкость-пар, представленное на диаграмме в координатах P-X (Рис. 13. 1, слева). По оси абсцисс отложены мольные доли первого компонента в паре и в жидкости. Мольную долю в паре иногда обозначают y_1, а мольную долю в жидкости – x_1. Также существую диаграммы в координатах T–X(Y), где T – это температура кипения смеси. Такая диаграмма изображена на Рис. 13. 1 (справа). Там, где на диаграмме P-X самое высокое давление, на диаграмме T–X самая низкая температура кипения, и наоборот. В нижней части диаграммы T–X, при низкой температуре, находится жидкость, а в верхнем поле – пар. На диаграмме P-X все наоборот – жидкость сверху, а пар снизу.

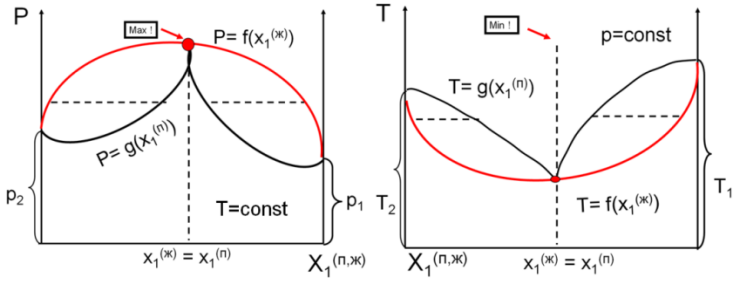


Рис. 13. 2 Фазовые диаграммы систем с азеотропом.

Рассмотрим диаграмму состояния системы, в которой может образоваться азеотроп, в координатах P-X, при постоянной температуре (Рис. 13. 2, слева). В точке, где совпадают составы, в данном случае наблюдается максимальное давление. На следующем графике (Рис. 13. 2, справа) представлена зависимость температуры кипения смеси от ее состава, давление постоянно. В точке азеотропа на предыдущем графике было максимальное давление, здесь будет соответственно минимальная температура кипения. Для всех диаграмм выполняются первый и второй закон Коновалова.

Первый закон: пар всегда обогащен легко летучим компонентом. Проверим этот закон на примере диаграммы на Рис. 13. 1 (слева). Красная линия — это зависимость давления от состава жидкости, черная – от состава пара. Видно, что при одном и том же давлении пунктирная линия, параллельная оси X, сначала пересекает линию жидкости, а потом газа. Значит, состав пара всегда правее, $x_1^{пар} > x_1^{ж}$, он ближе к более летучему чистому компоненту.

Второй закон: в точке, где наблюдаются экстремумы общего давления (максимумы или минимумы) состав пара и состав жидкости должны совпадать. Ранее мы записали два уравнения Гиббса-Дюгема для жидкости и для пара при постоянной температуре. А потом вычли одно из другого, и в результате у нас получилось выражение 13.2.

$$-V^{пар}dp + x_1^{пар}d\mu_1 + \left(1 - x_1^{пар}\right)d\mu_2 = 0$$

$$-V^{ж}dp + x_1^{ж}d\mu_1 + (1 - x_1^{ж})d\mu_2 = 0$$

$$-\left(V^{пар} - V^{ж}\left(\frac{1 - x_1^{пар}}{1 - x_1^{ж}}\right)\right)dp + \left(x_1^{пар} - x_1^{ж}\left(\frac{1 - x_1^{пар}}{1 - x_1^{ж}}\right)\right)d\mu_1 = 0 \qquad (13.1)$$

$$\left(\frac{x_1^{пар} - x_1^{ж}}{1 - x_1^{ж}}\right)d\mu_1 = \left(V^{пар} - V^{ж}\left(\frac{1 - x_1^{пар}}{1 - x_1^{ж}}\right)\right)dp \qquad (13.2)$$

Получилось, что дифференциал давления равен нулю (в максимуме или в минимуме), когда $\left(\frac{x_1^{\text{пар}} - x_1^{\text{ж}}}{1 - x_1^{\text{ж}}}\right)$ равно 0, а значит, совпадают составы пара и жидкости. Это второй закон Гиббса-Коновалова.

Первый закон Гиббса-Коновалова можно получить, если учесть, что мольный объём пара всегда больше, чем мольный объём жидкости, поэтому можно сказать, что скобка справа в уравнении 13.2 больше нуля. Допустим, у нас пар действительно обогащен первым компонентом, тогда скобка слева тоже больше нуля. Значит, dp и $d\mu_1$ должны иметь одинаковый знак. Если растет химический потенциал первого компонента, то должно расти и общее давление в системе, в том случае если пар обогащен первым компонентом. И действительно, мы видим на Рис. 13. 1 (слева), когда мы идем в правую сторону к чистому первому компоненту, у нас растет химический потенциал первого компонента и растет давление. Чёрная линия всегда лежит правее красной. Всегда пар обогащен более летучим компонентом.

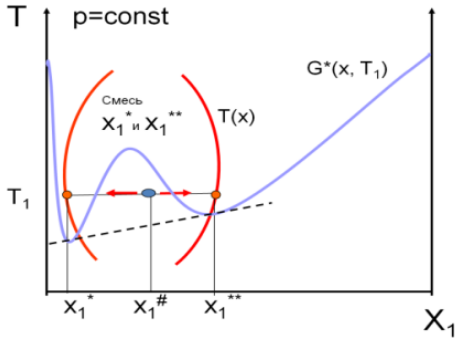


Рис. 13. 3 Расслаивание.

Обратимся к Рис. 13. 3, на котором изображена фазовая диаграмма расслаивающегося двухкомпонентного раствора. Лиловая линия - это ход энергии Гиббса при постоянной температуре и давлении, как функции мольной доли первого компонента. Здесь хорошо видно, как работает второй закон термодинамики, условие минимальности энергии Гиббса. Пик не может существовать в природе, в том смысле, что раствор на участке от x_1^* до x_1^{**}не будет устойчивым, потому что можно сделать другое состояние раствора, у которого энергия Гиббса будет меньше. Этот раствор разрушится, и вместо него образуется гетерогенная смесь двух растворов разного состава x_1^* до x_1^{**}.

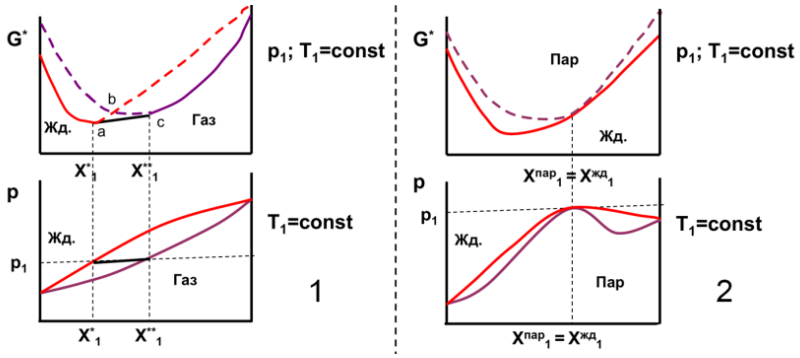


Рис. 13. 4 Ход энергии Гиббса и фазовые диаграммы.

Тот же самый принцип работает для диаграмм P-X. Мы хотим понять, почему при давлении p_1 и постоянной температуре T_1 у нас возникает такая диаграмма зависимости G^*-X (Рис. 13. 4, слева внизу). Слева равновесной фазой является жидкость, справа – газ и существует отрезок, где в равновесии находится жидкость и пар. Посмотрим, как выглядит зависимость энергии Гиббса от состава для жидкости и пара (верхний левый график). Жидкость — это красная линия, а пар — это лиловая линия. Жидкость должна быть устойчивой фазой от левого края до точки b, потому что газ лежит все время выше, а правее точки b устойчивым должен быть газ. Но получается не совсем так, потому что на участке abc, как и в случае расслаивания, вторая производная энергии Гиббса отрицательна. И вместо жидкости (ab) или газа (bc) возникает гетерогенная смесь.

На Рис. 13. 4 справа изображены график зависимости энергии Гиббса и фазовая диаграмма для системы с азеотропом с максимумом. Азеотроп – это точка, где состав жидкости и состав пара совпадают, в нашем случае в этой точке наблюдается максимум давления. Во всей области при постоянном p_1 равновесной фазой является жидкость. И только в одной точке (в азеотропе) сосуществуют и жидкость, и пар. Красная линия — это энергия Гиббса жидкости, всюду она ниже, чем пунктирная и только в одной точке есть касание (азеотороп) (Рис. 13. 4, справа вверху). На сегодняшний день это можно легко рассчитать с помощью компьютеров. Загружаются зависимости энергии Гиббса от температуры состава и давления, и на основании зависимостей (сложных в четырехмерном пространстве) строятся диаграммы состояния.

Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса

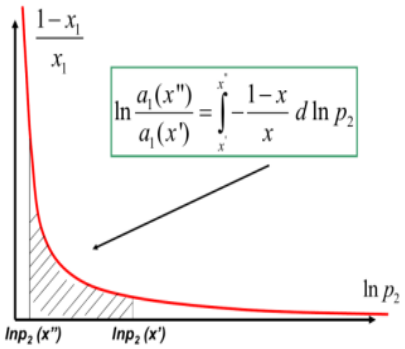


Рис. 13. 5 Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса.

Выведем некоторые термодинамические уравнения для работы в двухкомпонентных растворах, расплавах или твердых растворах. Запишем уравнение Гиббса-Дюгема для 1 моля двухкомпонентной смеси.

$$S^*dT - V^*dp + x_1 d\mu_1 + (1-x_1)d\mu_2 = 0 \qquad (13.3)$$

Здесь звездочка показывает, что S^* и V^* - это мольная энтропия и мольный объём. Если уравнение 13.3 умножить на количество вещества в системе, то будет просто полная энтропия и полный объём системы, а вместо x_1 появится n_1. Зафиксируем температуру и давление $(T, p = const)$ и получим выражение 13.4.

$$x_1 d\mu_1 + (1-x_1)d\mu_2 = 0 \qquad (13.4)$$

Наблюдая за изменением химического потенциала первого компонента можно составить представление о том, как меняется химический потенциал второго компонента. Распишем химические потенциалы компонентов и их дифференциалы.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTlna_1;\ \mu_2 = \mu_2^o + RTlna_2$$

$$d\mu_1 = RTdlna_1;\ d\mu_2 = RTdlna_2$$

Активности можно выразить как отношение давления газообразного компонента к стандартному давлению.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$a_1(x_1) = \frac{p_1(x_1)}{p_1^o(x_1 = 1)};\ a_2(x_1) = \frac{p_2(x_1)}{p_2^o(x_1 = 0)}$$

$$d\mu_1 = RTdlna_1 = RTdlnp_1(x_1);\ d\mu_2 = RTdlna_2 = RTdlnp_2(x_1)$$

Преобразуем выражение 13.4.

$$x_1 dlna_1 + (1 - x_1)dlna_2 = 0 \quad (13.5)$$

$$x_1 dlnp_1(x_1) + (1 - x_1)dlnp_2(x_1) = 0 \quad (13.6)$$

Серия из трех уравнений 13.4, 13.5, 13.6 называется уравнениями Гиббса-Дюгема-Маргулеса. Их можно комбинировать.

$$x_1 dlna_1 + (1 - x_1)dlnp_2(x_1) = 0$$

$$dlna_1 = -\frac{(1 - x_1)}{x_1} dlnp_2(x_1)$$

Можно проинтегрировать обе части полученного уравнения.

$$ln\frac{a_1(x_1^*)}{a_1(x_1^{**})} = \int_{x_1^{**}}^{x_1^*} \frac{(1 - x_1)}{x_1} dlnp_2(x_1) \quad (13.7)$$

Измеряя при разных составах давление второго компонента, мы можем рассчитать изменение активности первого компонента (Рис. 13. 5). Это уравнение очень полезно, если компоненты имеют разные летучести. Первый компонент практически в пар не переходит, у него очень низкое давление. Второй компонент летит очень легко, и его давление можно измерить. Тогда с помощью интегрирования можно оценить изменение активности первого компонента. На графике этот интеграл выглядит как площадь заштрихованной фигуры (Рис. 13. 5). Если какую-то одну активность первого компонента хотя бы в одной точке мы знаем, то в любой другой точке мы ее уже посчитаем с помощью соотношения 13.7.

Понятие парциальных мольных величин

Запишем соотношение между химическими потенциалами и средней мольной энергией Гиббса.

$$G^*(x_1) = x_1\mu_1 + (1 - x_1)\mu_2 \quad (13.8)$$

Допустим, левая часть известна, и нужно посчитать μ_1 и μ_2. Продифференцируем выражение 13.8 по x_1 при постоянном давлении и температуре.

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \mu_1 + x_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} - \mu_2 + (1 - x_1)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \mu_1(x_1) - \mu_2(x_1) \quad (13.9)$$

Сумма $x_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ и $(1 - x_1)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ равна 0 по уравнению Гиббса-Дюгема (13.4). Объединим два выражения 13.8 и 13.9 и выразим химические потенциалы.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\mu_2(x_1) = G^*(x_1) - x_1\left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{13.10}$$

$$\mu_1(x_1) = G^*(x_1) - (1 - x_1)\left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{13.11}$$

На графике красная линия — это средне мольная энергия Гиббса. Для того чтобы определить значение химического потенциала в точке, нужно вычесть из значения энергии Гиббса в этой точке ее производную, умноженную на x_1.

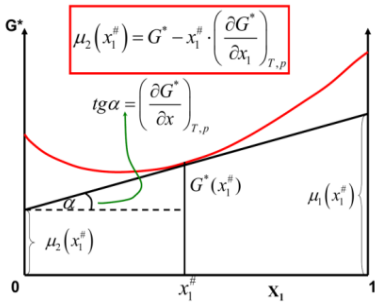


Рис. 13. 6 Определение химических потенциалов из зависимости энергии Гиббса от состава.

Найдем производную $\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial {x_1}^2}\right)_{T,p}$, используя уравнение Гиббса-Дюгема 13.4.

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial {x_1}^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \frac{1}{1 - x_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{13.12}$$

Мы знаем, что зависимость G^* от состава всегда выгнута вниз (вторая производная положительна) (Рис. 13. 7). Если вторая производная будет отрицательной, произойдет расслоение. Тогда для стабильности раствора $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ должна быть тоже больше 0. То есть график зависимости химического потенциала первого компонента от мольной доли первого компонента строго расти (Рис. 13. 7), чем больше мольная доля, тем больше μ, никаких максимумов и минимумов. Именно по этой производной (условие устойчивости) следят за тем, чтобы в растворе не произошло расслоение.

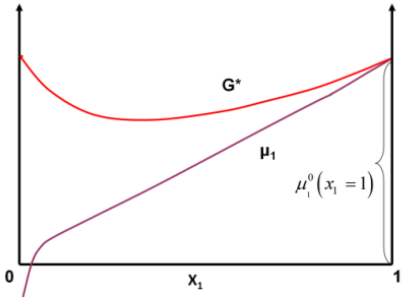


Рис. 13. 7 Зависимость энергии Гиббса и химического потенциала первого компонента от состава раствора.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Выражение 13.8, связывающее энергию Гиббса с химическими потенциалами, было получено нами из общего выражения для энергии Гиббса через естественные переменные (давление, температура и числа молей) 13.13.

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \qquad (13.13)$$

Производные величин по количеству вещества n_i при постоянных $T, p, n_{i\neq j}$ называются парциальными мольными величинами. Значит химический потенциал — это парциальная мольная энергия Гиббса $\left(\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2};\ \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}\right)$.

Парциальные мольные величины для других параметров системы также можно определить (парциальный мольный объём, парциальная мольная энтропия, парциальная мольная энергия Гельмгольца и др.). Парциальные мольные величины обычно обозначаются чертой сверху.

Выражение для парциального мольного объёма первого компонента запишется следующим образом.

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} \approx \frac{V(n_1+1, n_2) - V(n_1, n_2)}{1};\ n_1, n_2 \gg 1$$

Представим, что есть большая система, в которой n_1 моль первого компонента и n_2 моль второго компонента. n_1 и n_2 много больше 1. Добавим при постоянной температуре и давлении 1 моль первого компонента к этой системе. Парциальный мольный объём в этом случае равен изменению объёма системы, деленному на единицу. Производная может быть положительной, если объём при добавлении увеличивается, но может и отрицательной, если объём уменьшается, при добавлении первый и второй компоненты лучше упакуются.

Представим объём как функцию температуры, давления и числа молей и запишем выражение для дифференциала.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} dn_2 \qquad (13.14)$$

Это уравнение похоже на уравнение 13.13. Но энергия Гиббса является характеристической функцией от переменных T, p, n_i, поэтому каждая производная имеет чёткий физический смысл. Для объёма это просто производные.

В данном случае мы говорим об объёме, но это справедливо для любых экстенсивных величин. Если одновременно увеличить экстенсивные величины в α раз, то при таком преобразовании температура, давление и химические потенциалы (интенсивные величины) не меняются. Это и есть условие однородности. Интенсивные величины не меняются при раздувании, а все экстенсивные величины нужно увеличить в α раз. Парциальные мольные величины – интенсивные величины. Запишем тот же дифференциал для увеличенной системы, которая имеет объём αV.

$$d\alpha V = \left(\frac{\partial \alpha V}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial \alpha V}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial \alpha V}{\partial \alpha n_1}\right)_{T,p,n_2} d\alpha n_1 + \left(\frac{\partial \alpha V}{\partial \alpha n_2}\right)_{T,p,n_1} d\alpha n_2$$

Продифференцируем полученное уравнение по α, как по переменной. В результате мы придем к соотношению 13.15.

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \tag{13.15}$$

Если мы разделим на сумму молей, то получим среднемольный объём.

$$V^* = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 (1 - x_1) \tag{13.16}$$

Точно такое же выражение как то, что мы получили для химических потенциалов. Оно будет таким для любых экстенсивных величин ($H^* = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 (1 - x_1)$).

Все то, что мы получали для среднемольной энергии Гиббса и химических потенциалов можно перенести на объёмы. Например, уравнение Гиббса-Дюгема.

$$x_1 d\bar{V}_1 + (1 - x_1) d\bar{V}_2 = 0 \tag{13.17}$$

При $T, p = const$ по изменению парциального мольного объёма первого компонента мы можем судить об изменении парциального мольного объёма второго компонента. А также для объёма справедливо выражение 13.10, которое мы получили для энергии Гиббса.

$$\bar{V}_1 = V^* - (1 - x_1)\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{13.18}$$

Объём легко можно измерить или рассчитать по плотности вещества или по плотности раствора. По зависимости плотности от состава раствора можно опрелелить производную $\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$, и рассчитать значения парциальных мольных объёмов. Для химических потенциалов сделать это нельзя, их абсолютные величины не известны.

На примере системы спирт-вода (Рис. 13. 8) посмотрим, как зависит парциальный мольный объём от состава. Химический потенциал может только расти от 0 до x_1 при изменении мольной доли, иначе будет расслоение раствора. На парциальные мольные объёмы такие ограничения не накладываются, поэтому могут возникать минимумы и максимумы на графиках (Рис. 13. 8). В данном случае, скорее всего, происходит что-то на молекулярном уровне, какое-то особенное строение раствора. Минимум точно пришелся на максимум, это вытекает из соотношения 13.17.

Система вода-$MgSO_4$ – это случай, когда парциальный объём меньше 0. При добавлении $MgSO_4$ в систему и раствор упаковывается лучше. Произошло не увеличение объёма, а наоборот уменьшение.

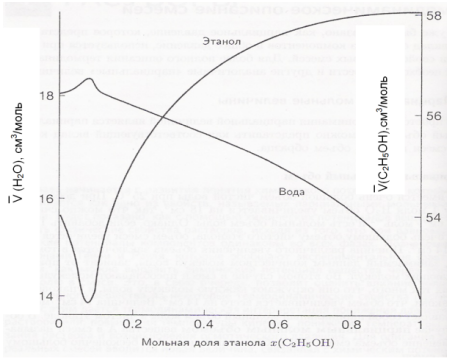


Рис. 13. 8 Парциальные мольные объёмы смеси этанол-вода.

Описание равновесия в химических реакциях

Перейдем к рассмотрению химических реакций в двухкомпонентных системах. Выведем уравнение изотермы химической реакции, которое мы получили для случая газовых реакций. Изменение энергии Гиббса в химической реакции при постоянных T, p можно записать в следующем виде.

$$dG = \left(\nu_{\text{пр}}\mu_{\text{пр}} - \nu_{\text{реаг}}\mu_{\text{реаг}}\right)d\xi \tag{13.19}$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = \nu_{\text{пр}}\mu_{\text{пр}} - \nu_{\text{реаг}}\mu_{\text{реаг}} \tag{13.20}$$

Реакция идет слева направо до тех пор, пока энергия Гиббса систем может уменьшаться ($dG < 0$), а она может уменьшаться до тех пор, пока отрицательно выражение 13.20. Используем полученные нами выражения для химических потенциалов. Если у нас газовая фаза, то мы можем записать выражения для идеального и реального газа.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTln\frac{p_1}{p_1^o = 1\text{бар}};\ \mu_1 = \mu_1^o + RTln\frac{f_1}{p_1^o = 1\text{бар}}$$

Тогда изменение энергии Гиббса реакции определяется выражением 13.21.

$$\Delta G = \Delta G^o + RTln\frac{{p_{\text{пр}}}^{\nu_{\text{пр}}}}{{p_{\text{реаг}}}^{\nu_{\text{реаг}}}}\left(\frac{{p_{\text{реаг}}^o}^{\nu_{\text{реаг}}} = 1\text{бар}}{{p_{\text{пр}}^o}^{\nu_{\text{пр}}} = 1\text{бар}}\right) \tag{13.21}$$

Нам нужно получить подобные выражения для конденсированных фаз. Сначала запишем химический потенциал для компонента в растворе. Аналог идеального газа — это гипотетический идеальный раствор. А аналог реального газа – раствор, химический потенциал которого выражен через активность.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTlnx_1;\ \mu_1 = \mu_1^o + RTlna_1$$

Найдем изменение энергии Гиббса химической реакции для жидкости.

$$A + B \rightleftarrows AB$$

Для идеальных растворов справедливо выражение 13.22, а для реальных – 13.23.

$$\Delta G = (\mu_{AB}^o - \mu_A^o - \mu_B^o) + RTln\frac{x_{AB}}{x_A x_B} = \Delta G^o + RTln\frac{x_{AB}}{x_A x_B} \tag{13.22}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\Delta G = \Delta G^o + RTln\frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (13.23)$$

При самопроизвольном протекании ΔG реакции меньше 0, а в состоянии равновесия ΔG обращается в ноль и мы получаем следующее выражение.

$$\Delta G^o = -RTln\frac{a_{AB}}{a_A a_B}$$

В этом уравнении стоят именно те активности, которые установятся в состоянии равновесия. Пока реакция будет идти активности будут меняться, активности реагентов буду падать, активность продукта будет расти. Выражение, состоящее из активности в момент равновесия, называется термодинамической константой химической реакции в растворе. Все свойства константы равновесия, все свойства химического равновесия в растворах или др. определяются стандартной энергией Гиббса химической реакции.

$$\frac{a_{AB}}{a_A a_B} = K = e^{\frac{-\Delta G^o}{RT}} \quad (13.24)$$

При переходе от идеальных растворов к реальным стандартные химические потенциалы не изменяются. Значит, без изменения останется и константа равновесия. Для идеальных растворов константа равновесия записывается через мольные доли. Для той же реакции в реальных растворах, константа равновесия будет записана через активности, но сама константа одна и та же некая безразмерная величина.

Есть другие стандартные химические потенциалы. Часто приходится работать в разбавленных растворах, когда много растворителя и мало растворенных веществ, а именно они вступают в химическую реакцию. В этом случае $\Delta G^{\otimes}$ будет связано именно с отношением мольных долей. Мы используем другие стандартные химические потенциалы $\mu^{\otimes}$, значит, и константа равновесия численно у нас будет совершенно другая. Получается, что для одной и той же химической реакции можно записать две совершенно разные константы K и $K^{\otimes}$.

Мы работаем в растворителе. Зависит ли константа равновесия от растворителя? Выбираем за стандартные химические потенциалы химические потенциалы чистых веществ μ^o. Значит, ΔG^o от растворителя не зависит. Значит и константа K не зависит от растворителя. В случае бесконечно разбавленного раствора химический потенциал от растворителя зависит, соответственно будет зависеть от растворителя $\Delta G^{\otimes}$, и будет меняться константа $K^{\otimes}$ при переходе от одного растворителя к другому.

$$\left(\frac{\partial lnK}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (13.25)$$

Уравнение изобары химической реакции (13.25) – это зависимость константы от температуры при постоянном давлении. В случае растворов это выражение тоже сохраняется. В зависимости от того бесконечно разбавленный раствор или просто реальный раствор будут разные константы и разные выражения для изобары.

Лекция 14. Парциальные величины. Константы равновесия в гетерогенных реакциях

Парциальные мольные величины и среднемольные величины

Среднемольные и парциальные мольные величины используют для описания свойств двухкомпонентных или многокомпонентных систем. Мы рассматриваем случай двухкомпонентных. Для каждого экстенсивного параметра вводится понятие средняя мольная величина и парциальная мольная величина. Рассмотрим их на примере объёма. Среднемольный объём определяется следующим выражением.

$$V^* = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

Парциальные мольные объёмы вводятся уравнениями 14.1.

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} ; \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \quad (14.1)$$

На Рис. 14. 1 поясняется, как можно представить производную $\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}$. Есть большое количество раствора, в нем много первого компонента и много второго, к нему добавляют 1 моль первого компонента. Измеряют изменение общего объёма и делят на единицу. Физически это как раз та самая математическая производная.

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} \approx \frac{V(n_1 + 1, n_2) - V(n_1, n_2)}{1}$$

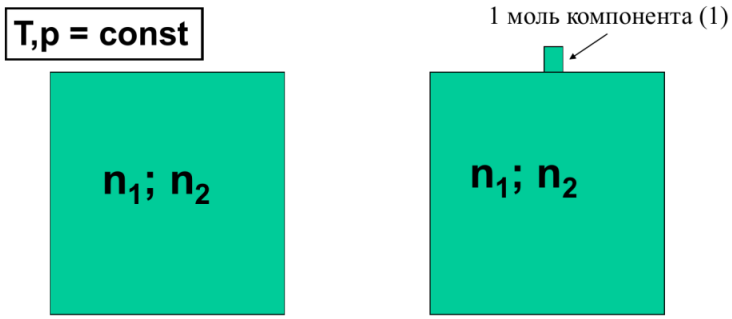


Рис. 14. 1 Определение среднемольных величин.

Справедливо следующее выражение, связывающее среднемольную величину и парциальную мольную величину, которое для объёма запишется следующим образом.

$$V^* = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 (1 - x_1)$$

На месте объёма может стоять, например, энтальпия и энергия Гиббса.

$$H^* = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 (1 - x_1)$$

Парциальные мольные величины зависят от состава и могут быть определены для любой экстенсивной величины. Парциальной мольной температуры не существует, поскольку температура – это интенсивная величина. Ранее мы ввели соотношение,

которое позволяет, зная только среднемольную величину определить парциальную мольную.

$$\bar{V}_1 = V^* - (1 - x_1)\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$$

График зависимости среднемольного объёма от состава раствора представлен на Рис. 14. 2. Среднемольный объём – это единица, деленная на плотность. Зеленые точки легко получить, измерив плотности раствора для любого состава раствора. Строим зависимость V^* от состава и определяем производную $\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$. На примере объёма это легче всего сделать, потому что среднемольный объём – легко измеряемая величина. Так люди описывают свойства растворов. Зависимость среднемольного объёма от состава теоретически не предсказывается, она для разных систем разная, ее нужно определять экспериментально с помощью графиков.

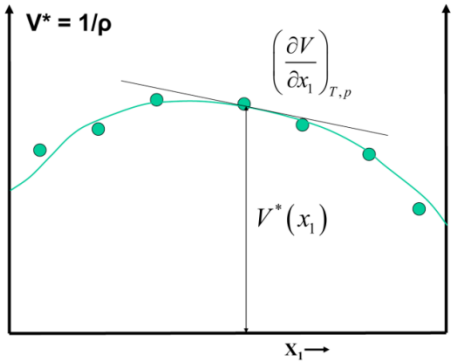


Рис. 14. 2 Среднемольный и парциальные объёмы.

Термодинамическое описание химической реакции и определение условий химического равновесия

Перейдем к химическим равновесиям в растворах (Рис. 14. 3). По оси ординат энергия Гиббса системы. Температура и давление постоянны. Мы следим за протеканием некоторой химической реакции. Энергия Гиббса системы убывает по красной линии. Нас сейчас будет интересовать только точка минимума - точка равновесия. ΔG – это отдельная величина, которая называется энергией Гиббса химической реакции, разность химических потенциалов продуктов и реагентов реакции. Когда система достигла красной точки, ΔG стала равна нулю. Это и есть условие химического равновесия.

В точке равновесия химические потенциалы продуктов равны химическим потенциалам реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов. Это справедливо для всех химических реакций (газовых, жидких и др.). На Рис. 14. 3 ΔG – это производная красной линии, и в точке равновесия производная будет равна нулю.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

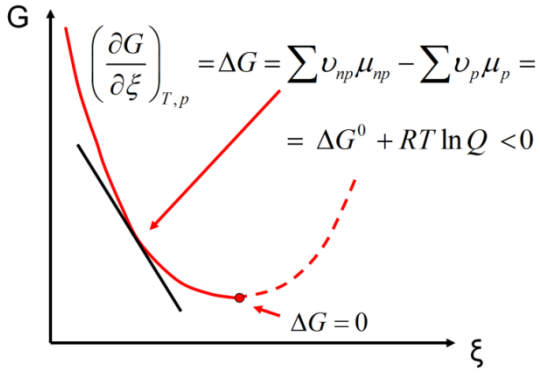


Рис. 14. 3 Зависимость энергии Гиббса от химической переменной.

Для случая равновесия запишем.

$$\Delta G = \sum \nu_{\text{пр}}\mu_{\text{пр}} - \sum \nu_{\text{реаг}}\mu_{\text{реаг}} = 0$$

Виды химических потенциалов различных систем представлены в Таблица 14. 1.

Таблица 14. 1 Химический потенциал в различных системах.

Фаза	μ	$\mu^o, \mu^{\otimes}$
Ид. газ	$\mu^o(T) + RTln\frac{p}{p^o = 1\text{бар}}$	$\mu^o(T, p = 1\text{бар})$
Реал. газ	$\mu^o(T) + RTln\frac{f}{p^o = 1\text{бар}}$	$\left(\frac{\partial \mu^o}{\partial T}\right)_p = -S^o; \left(\frac{\partial \mu^o}{\partial p}\right)_T = 0$
Ид. жд.,(тв.)	$\mu^o(T,p) + RTlnx$	$\mu^o(T,p,x=1)$
Реал. жд.,(тв.)	$\mu^o(T,p) + RTlna$	$\left(\frac{\partial \mu^o}{\partial T}\right)_p = -S^o; \left(\frac{\partial \mu^o}{\partial p}\right)_T = V^o$
Разб. жд.,(тв.)	$\mu^{\otimes}(T,p,\text{раств.}) + RTlnx$	$\mu^{\otimes} = \lim_{x\to 0}(\mu - RTlnx)$ $\left(\frac{\partial \mu^{\otimes}}{\partial T}\right)_p = -S^{\otimes}; \left(\frac{\partial \mu^{\otimes}}{\partial p}\right)_T = V^{\otimes}$

Для всех систем выделяют стандартный химический потенциал. К нему добавляется RT, умноженное на логарифм меняющегося параметра. В случае идеального газа под логарифмом стоит отношение давления к стандартному давлению. Если газ реальный, то давление заменяют на фугитивность.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTln\frac{p_1}{p_1^o = 1\text{бар}};\ \mu_1 = \mu_1^o + RTln\frac{f_1}{p_1^o = 1\text{бар}}$$

Если мы находимся в жидком или твердом растворе, то под логарифмом стоит либо мольная доля компонента, если мы имеем дело с идеальным раствором, либо активность компонента, если раствор теряет свойства идеальности.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTlnx_1;\ \mu_1 = \mu_1^o + RTlna_1$$

В случае разбавленного раствора мы меняем стандартное значение химического потенциала чтобы под логарифмом получить мольную долю.

$$\mu_1 = \mu_1^{\otimes} + RTlnx_1$$

Тогда ΔG можно преобразовать и получить выражение 14.4.

$$\Delta G = \Delta G_T^o + RTlnQ \qquad (14.2)$$

В ΔG_T^o вошли все стандартные потенциалы участников. В химическое отношение Q входят давления, активности, мольные доли в зависимости от того, какие компоненты. Мы рассматриваем случай, когда химическое равновесие уже установлено. И в этот момент Q равно константе равновесия.

$$\Delta G_T^o = -RTlnK \qquad (14.3)$$

$$Q_{\text{равн}} = K = e^{-\frac{\Delta G_T^o}{RT}} \qquad (14.4)$$

Стандартная энергия Гиббса составляется из стандартных химических потенциалов и в зависимости от того, как мы их выберем, у нас будет разное стандартное значение энергии Гиббса и разные значения константы для одной и той же химической реакции. На практике все хотят, чтобы в константах не было активностей. Хорошо бы, чтобы там были одни концентрации, потому что концентрации химики умеют измерять.

Константы равновесия в гомогенных реакциях в растворах

$$RCOOH + ROH \rightleftarrows RCOOR + H_2O$$

В качестве примера возьмем реакцию этерификации. Кислота реагирует со спиртом, получается эфир и вода. Все стехиометрические коэффициенты равняются единице, и все происходит в жидкой фазе. Первый случай. Давайте для всех участников реакций в качестве стандартных химических потенциалов выберем μ^0, химический потенциал чистых жидких компонент при данной температуре и данном давлении.

$$\Delta G_T^{o,o,o,o} = \mu_{\text{э}}^o + \mu_{\text{в}}^o - \mu_{\text{к}}^o - \mu_{\text{с}}^o$$

Четыре нолика обозначают, что для всех участников реакции мы выбрали μ^0. Допустим никаких ограничений на концентрации компонент у нас нет. Установилось равновесие. Поскольку мы не можем предположить, что этот раствор будет идеальным, нам придется записать активности в выражении для константы равновесия.

$$\frac{a_{\text{э}}a_{\text{в}}}{a_{\text{к}}a_{\text{с}}} = K^{o,o,o,o} = e^{-\frac{\Delta G_T^{o,o,o,o}}{RT}}$$

Второй случай. Представим, что воды очень много в системе, вода как бы является растворителем, но в то же время участвует в химической реакции. Если воды много, то можно предположить, что всех остальных компонентов в системе мало. Для кислоты, спирта и эфира выбираем стандартный потенциал $\mu^{\otimes}$. В то же время, воды в

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

системе много, и ее можно представить, как жидкий идеальный раствор (μ^0). Значит мы избавились от активностей.

$$\Delta G_T^{\otimes,o,\otimes,\otimes} = \mu_э^{\otimes} + \mu_в^{o} - \mu_к^{\otimes} - \mu_с^{\otimes}$$

$$\frac{x_э x_в}{x_к x_с} = K^{\otimes,o,\otimes,\otimes} = e^{-\frac{\Delta G_T^{\otimes,o,\otimes,\otimes}}{RT}}$$

Видно, что энергия Гиббса в первом случае и во втором не равны. Мы получаем совершенно другую константу равновесия.

Третий вариант. Точно такой же, только теперь растворителем будет спирт. Кислоты мало, эфира мало, воды мало, а спирта много.

$$\Delta G_T^{\otimes,\otimes,\otimes,o} = \mu_э^{\otimes} + \mu_в^{\otimes} - \mu_к^{\otimes} - \mu_с^{o}$$

$$\frac{x_э x_в}{x_к x_с} = K^{\otimes,\otimes,\otimes,o} = e^{-\frac{\Delta G_T^{\otimes,\otimes,\otimes,o}}{RT}}$$

Четвертый случай - самый распространенный, он чаще всего встречается в неорганике, аналитике и физхимии. Всех четырех компонентов мало и есть еще инертный растворитель, которого много. Для всех веществ выбираем $\mu^{\otimes}$. Новая константа, новое значение энергии Гиббса и другое значение мольных долей будет в эксперименте.

$$\Delta G_T^{\otimes,\otimes,\otimes,\otimes} = \mu_э^{\otimes} + \mu_в^{\otimes} - \mu_к^{\otimes} - \mu_с^{\otimes}$$

$$\frac{x_э x_в}{x_к x_с} = K^{\otimes,\otimes,\otimes,\otimes} = e^{-\frac{\Delta G_T^{\otimes,\otimes,\otimes,\otimes}}{RT}}$$

Можно использовать константу, например, из второго случая для системы из четвертого примера, но тогда, для расчета константы придется измерять активности. В четвертом случае, при переходе от одного инертного растворителя к другому, будет изменяться $\mu^{\otimes}$, поскольку это этот стандартный потенциал зависит от растворителя. И в результате получаются разные значения констант.

В первом случае константа от растворителя не зависит, но тогда в каждом растворителя нужно померить активности, и они будут разные. В литературе чаще всего приводится константа K^{0000}, составленная из стандартных потенциалов чистых компонентов. А самый распространенный случай — это когда вы работаете в разбавленных растворах в инертном растворителе (4ый случай).

$$2A + B \rightleftarrows A_2B$$

В таблице (Таблица 14. 2) приведены выражения для констант равновесия химической реакции, представленной выше, при ее протекании в разных фазах. Теперь вместо отдельных значений химических потенциалов (Таблица 14. 1) у нас появились выражение для констант (Таблица 14. 2). Константа равновесия для газов записывается либо через давления, либо через фугитивности. При одной и той же температуре константа в случае идеальных газов и в случае реальных газов имеет одно и то же

значение, только в одном случае нужно подставлять давления, а в другом случае – фугитивности. Константы одинаковые потому, что мы с самого начала договорились, что стандартные химические потенциалы в случае реального и в случае идеального газа берем одинаковые.

Таблица 14. 2 Константы равновесия для реакций, проходящих в разных фазах.

Фаза	$K = Q_{\text{равн}}$	$K(T,p)$
Ид. газ	$K(T) = \frac{p_{A_2B}}{{p_A}^2 p_B}\left(\frac{{p_A}^2 p_B}{p_{A_2B}}\right)^O$	$\left(\frac{dlnK}{dT}\right) = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}$
Реал. газ	$K(T) = \frac{f_{A_2B}}{{f_A}^2 f_B}\left(\frac{{p_A}^2 p_B}{p_{A_2B}}\right)^O$	
Ид. жд.,(тв.)	$K(T,p) = \frac{x_{A_2B}}{{x_A}^2 x_B}$	$\left(\frac{dlnK^o}{dT}\right) = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}$
Реал. жд.,(тв.)	$K(T,p) = \frac{a_{A_2B}}{{a_A}^2 a_B}$	$\left(\frac{dlnK^o}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V^o}{RT}$
Раз. р-р жд.,(тв.), $o, \otimes$	$K^{o,\otimes}(T,p) = \frac{x_{A_2B}}{{x_A}^2 x_B}$	$\left(\frac{dlnK^{\otimes(o,\otimes)}}{dT}\right) = \frac{\Delta H_T^{\otimes(o,\otimes)}}{RT^2}$
Раз. р-р жд.,(тв.), $\otimes$	$K^{\otimes}(T,p) = \frac{x_{A_2B}}{{x_A}^2 x_B}$	$\left(\frac{dlnK^{\otimes(o,\otimes)}}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\otimes(o,\otimes)}}{RT}$

В случае идеального раствора (в жизни практически не бывает) константа соответствует K^{0000}. Ту же самую константу всегда можно использовать для активностей. В случае разбавленного раствора с инертным растворителем константа $K^{\otimes}$ в разных инертных растворителях будет разной. В разных инертных растворителях значение стандартных химических потенциалов будет разным, поэтому получатся и разные константы.

Промежуточной случай, когда один из участников реакции является растворителем. Константа $K^{o,\otimes}$ по-прежнему может быть составлена из мольных долей, но ее значение будет отличаться от константы для случая разбавленного раствора $K^{\otimes}$ с инертным растворителем.

В последнем столбце (Таблица 14. 2) рассматривается зависимость константы равновесия реакции от параметров системы. Стандартность химического потенциала газа означает, что газ при давлении 1 бар. Одинаковое значение стандартного химического потенциала в газе и для идеальных, и для реальных. Значит, стандартный химический потенциал от давления не зависит. Но от температуры он зависит.

Стандартность химического потенциала μ^0 для жидкого компонента означает, что мольная доля этого компонента равна единице. Про давление ничего не сказано. Если в случае газов константа равновесия зависит только от температуры, то в случае растворов

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

появляется зависимость еще и от давления. Зависимость константы от давления можно выразить формулой 14.5.

$$\left(\frac{dlnK^o}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V^o}{RT} \quad (14.5)$$

ΔV^0 - это разница мольных объёмов участников реакции с учетом стехиометрических коэффициентов. Величина это небольшая для жидких компонент и соответственно зависимость довольно слабая. То же самое в случае разбавленных растворах. Поскольку стандартные химические потенциалы зависят от давления, то появляется зависимость от давления константы равновесия. А в случае разбавленного раствора появляется еще зависимость константы равновесия от растворителя.

Рассмотрим газовую реакцию, в которой участвуют идеальные газы.

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

В этом случае константу можно записать через давления. Внешнее давление равняется внутреннему. Рассчитали константу, она равна 25. Увеличили внешнее давление, сжали систему. Константа осталась 25. Она не зависит от давления, потому что стандартные химические потенциалы газа от давления не зависят. Если уже нельзя считать газы идеальными, то нужно рассчитывать константу через фугитивности, и она тоже будет равна 25.

$$\frac{p_{N_2O_4}}{{p_{NO_2}}^2}\left(\frac{{p_{NO_2}}^2}{p_{N_2O_4}}\right)^o = K = \frac{f_{N_2O_4}}{{f_{NO_2}}^2}\left(\frac{{p_{NO_2}}^2}{p_{N_2O_4}}\right)^o$$

Константы равновесия в гетерогенных реакциях

$$CaO_{(\text{тв})} + CO_2 = CaCO_{3(\text{тв})}$$

Рассмотрим другую реакцию. Стандартная энергия Гиббса в этом случае равна.

$$\Delta G^o = \mu^o_{CaCO_3} - \mu^o_{CO_2} - \mu^o_{CaO}$$

Для газа стандартность обозначает p =1 бар, а для твердых – x=1. Запишем выражение для константы равновесия.

$$\frac{p^o_{CO_2} = 1\text{бар}}{p_{CO_2}} = K = e^{-\frac{\Delta G^o_T}{RT}}$$

В этом случае константа будет зависеть от давления. При внешнем давлении 1 бар измерили $p_{CO_2} = 1{,}7 * 10^{-7}$. А при внешнем давлении 1000 бар измерили $p_{CO_2} = 1{,}3 * 10^{-7}$. Давление CO_2 уменьшилось, константа изменилась. Это произошло за счет того, что в этом случае энергия Гиббса зависит от давления.

В гетерогенных реакциях разные участники (продукты и реагенты) находятся в разных фазах. Ранее мы получили условия фазового равновесия и условия химического равновесия. В этом случае они должны совместиться. Условием химического равновесия является равенство ΔG нулю.

$$\Delta G = \mu_{CaCO_3} - \mu_{CO_2} - \mu_{CaO} = 0$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

В гетерогенных реакциях нужно помнить и про условия фазового равновесия.

$$T_{CaCO_3} = T_{CO_2} = T_{CaO};\ p_{CO_2} = p_{CaCO_3} = p_{CaO}$$

Когда реакция протекает в одной фазе писать это бессмысленно. Давление в случае твердых фаз – это давление на их поверхность. В данном случае на поверхность твердых фаз давит CO_2, который находится над твердыми фазами. Мы работаем не с настоящим гетерогенным равновесием, потому что для того чтобы сдерживать внешнее давление (либо 1 бар, либо больше), внутренне давление должно быть таким же, а у нас давление CO_2 очень маленькое. Поэтому в систему нужно пускать инертный газ (гелий), он компенсирует внешнее давление и тогда на поверхность твердых фаз давит не CO_2, а давит гелий и нарушается равенство давлений фаз. Это не полное фазовое равновесие, но поскольку зависимость химических потенциалов от давления очень маленькое, то этим можно пренебречь и считать, что давление всюду одинаковое.

Распишем химические потенциалы. Будем считать, что у нас чистые кристаллы твердых компонентов.

$$\mu_{CO_2} = \mu^o_{CO_2} + RTln\frac{p_{CO_2}}{p^o_{CO_2} = 1\text{бар}};\ \mu_{CaCO_3} = \mu^o_{CaCO_3};\ \mu_{CaO} = \mu^o_{CaO}$$

Поскольку кристаллы чистые, то в константу они ничего не внесут. В этом случае константа зависит от температуры и от давления, потому что μ^0 для твердых веществ зависит и от температуры, и от давления. Это достаточно слабая зависимость, она вносит значительный вклад только при работе в области химии высоких давлений.

Пусть CaO и $CaCO_3$ смешались и образовали твердый раствор, тогда изменятся потенциалы твердых веществ, и константа равновесия будет зависеть еще и от активностей.

$$\mu_{CaCO_3} = \mu^o_{CaCO_3} + RTlna_{CaCO_3};\ \mu_{CaO} = \mu^o_{CaO} + RTlna_{CaO}$$

$$\frac{a_{CaCO_3}}{a_{CaO}} \cdot \frac{p^o_{CO_2} = 1\text{бар}}{p_{CO_2}} = K = e^{-\frac{\Delta G^o_T}{RT}}$$

При этом численное значение константы не изменится. Поскольку константа определяется стандартными химическими потенциалами, а они не изменились. Давление CO_2 при этом изменится.

Рассмотрим другую гетерогенную реакцию.

$$S_{(\text{тв})} + O_{2(\text{р-р})} = SO_{2(\text{газ})}$$

Кислород растворён в воде, а сера лежит под водой. Выполняются условия фазового равновесия ($T_{SO_{2(\text{газ})}} = T_{S_{(\text{тв})}} = T_{O_{2(\text{р-р})}};\ p_{SO_{2(\text{газ})}} = p_{S_{(\text{тв})}} = p_{O_{2(\text{р-р})}}$). В этом случае для кислорода мы должны записать стандартный потенциал не в газе, а в жидкости. Для этого случая нужно использовать стандартный химический потенциал $\mu^{\otimes}$, потому что чистого жидкого кислорода при комнатных температурах нет. Запишем константу равновесия в этом случае.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\Delta G_T^{o,o,\otimes} = \mu_{SO_2}^o - \mu_S^o - \mu_{O_2}^{\otimes}$$

$$\frac{1}{x_{O_2}} \cdot \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2}^o = 1\text{бар}} = K^{o,o,\otimes} = e^{-\frac{\Delta G_T^{o,o,\otimes}}{RT}}$$

Если сера твердая, то в константу от неё никакого множителя не войдет. При этом предполагаем, что для раствора кислорода в воде выполняется закон Генри. Константа обязательно будет зависеть не только от температуры, но и от давления.

Возможность самопроизвольного протекания химической реакции определяет ΔG. ΔG должно быть меньше нуля до тех пор, пока реакция возможна. Оно должно обернуться в ноль в тот момент, когда наступит равновесие. В момент равновесия Q станет константой равновесия (14.2). То есть некоторая комбинация из давлений, активностей и фугитивностей участников реакции станет постоянной. Q можно определить всегда, даже если равновесие не достигнуто.

Каким бы не было значение ΔG^0 отрицательным или положительным, всегда можно меняя Q добиться неравенства $\Delta G < 0$ и запустить реакцию в нужную сторону. Например, можно взять много реагентов и мало продуктов, тогда lnQ будет сильно отрицательным, и каким бы положительным не был ΔG^0 можно добиться того, что $\Delta G<0$ (14.2). По ΔG^0 судить о самопроизвольности протекания реакции нельзя.

Практические константы и расчет состава реакционной смеси

Есть термодинамическая безразмерная константа K, как она записывается, и как она определяется, мы уже выяснили (14.4). Но существуют не термодинамические рабочие (практические) константы равновесия химических реакций, они размерные. Рассматриваем идеальный газ. Первая константа K_p для реакции $2A + B \rightleftarrows A_2B$ запишется следующим образом.

$$K_p = K \cdot \left(\frac{p_{A_2B}}{{p_A}^2 p_B}\right)^o = \frac{p_{A_2B}}{{p_A}^2 p_B} \{\text{бар}^{-2}\}$$

Эта константа размерная и численно совпадет с термодинамической константой. Для практической константы с выполняется уравнение изобары $\left(\frac{dlnK_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}\right)$.

Другая практическая константа – K_c. Для идеальных газов она легко выражается через K_p и K.

$$K_C = K \cdot \left(\frac{p_{A_2B}}{{p_A}^2 p_B}\right)^o (RT)^2 = \frac{p_{A_2B}}{{p_A}^2 p_B} (RT)^2 = \frac{C_{A_2B}}{{C_A}^2 C_B} \{\text{М}^{-2}\}$$

Полученная константа имеет размерность. В уравнение изобары для этой константы войдет не ΔH^0, а ΔU^0 $\left(\frac{dlnK_C}{dT} = \frac{\Delta H_T^o + 2RT}{RT^2} = \frac{\Delta U_T^o}{RT^2}\right)$.

Рассмотрим практические константы в разбавленных растворах. Обычно в эксперименте удобнее работать с молярными концентрациями, а не мольными долями. Поэтому вводят константу реакции, выраженная в молярных концентрациях.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$K_C = \frac{C_{A_2B}}{{C_A}^2 C_B}\{\text{М}^{-2}\} \approx \frac{x_{A_2B}}{{x_A}^2 x_B}\left(\rho_{\text{раств}}\right)^{-2} = K \cdot \left(\rho_{\text{раств}}\right)^{-2}$$

Т.к. раствор разбавленный используем стандартные химические потенциалы $\mu^{\otimes}$ для всех участников реакции. Тогда константу можно записать через мольные доли. Концентрации низкие, поэтому можно использовать приближение $\left(x_{A_2B} = \frac{n_{A_2B}}{n_{\text{раств}}+n_{A_2B}+n_A+n_B} \approx \frac{n_{A_2B}}{n_{\text{раств}}}\right)$. Температурная зависимость такой константы имеет вид $\left(\frac{dlnK_C}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{\otimes}}{RT^2} - 2\left(\frac{dln\rho_{\text{раств}}}{dT}\right)_p$. Энтальпия, соответствующая переходу А и В в бесконечно разбавленном растворе к A_2B в бесконечно разбавленном растворе. Сюда еще входит температурная зависимость плотности растворителя, которой часто пренебрегают.

Проведем простейший термодинамический расчет состава некоторой газовой смеси в равновесии при $T = 1000K$.

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

У нас три неизвестных значит, нам нужны три условия для этого расчета. Первое условие — это константа равновесия (безразмерная термодинамическая) ($K(T) = 10^{-6}$). Второе условие – общее давление равняется сумме всех трех давлений и равняется 1 бару ($p = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3} = 1\text{бар}$). Система закрытая, третье условие – количество вещества водорода и азота возьмем по стехиометрии ($3n(N_2) = n(H_2)$). Решая систему уравнений, получим ответ, который совпадает с экспериментальными данными. Константа сильно меняется с температурой.

Рассмотрим другую реакцию ($T = 1000K$).

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

Есть константа равновесия ($K(T) = 8$). Заданы соотношения между количеством вещества реагентов в системе вначале реакции ($n(C_2H_4) = n(H_2)$). Общее давление равняется сумме давлений участников реакции и равно 1 бар ($p = p_{H_2} + p_{C_2H_4} + p_{C_2H_6} = 1\text{бар}$). Рассчитаем давление реагентов и продуктов в состоянии равновесия, решив три уравнения с тремя неизвестными. В эксперименте получаются совсем иные результаты. В системе выпал графит, образовался CH_4. Давления водорода, этана и этилена сильно отличаются от рассчитанных.

Химическое равновесие – это не только равновесие в одной химической реакции. Все возможные промежуточные продукты должны быть учтены. Соотношение давлений C_2H_6, C_2H_4 и H_2, будут удовлетворять константе, но будут реализовываться и другие равновесия. Предположение о том, что общее давление равно сумме давлений этана, этилена и водорода, не верно.

В прошлом примере все получилось правильно, поскольку там нет других возможных устойчивых продуктов. Но вообще говоря, учитывать только одну реакцию при равновесном расчете мы не имеем права.

Лекция 15. Адсорбция на границе газ-твердое тело. Модель Ленгмюра

Описание явления адсорбции

В этой лекции рассмотрим поверхностный слой, который возникает на границе раздела фаз. В больших фазах поверхностным слоем можно пренебречь, поскольку он не вносит существенного вклада в термодинамические величины. В этой лекции нас будет интересовать поверхностный слой сам по себе. Мы по-прежнему говорим, что на общие свойства большой фазы он никак не повлияет, но нас интересует события, происходящие в поверхностном слое. Мы будем обсуждать явление, которое называется адсорбция. Адсорбция с одной стороны это явление, с другой стороны это величина. Адсорбция (явление) – это изменение концентрации вещества в поверхностном слое на границе раздела двух фаз по сравнению с теми же концентрациями в объёме. В основном будем говорить об увеличении концентрации в поверхностном слое, но международный союз химиков допускает и уменьшение концентрации (отрицательная адсорбция).

Рис. 15. 1. Явление адсорбции.

Величина адсорбции — это количество вещества в поверхностном слое деленная на площадь поверхности раздела между фазами. На Рис. 15. 1 представлены две фазы. Слева фаза I, справа фаза II. Красные линии параллельные оси X — это концентрации вещества 1 в фазе I и в фазе II. Линия посередине перпендикулярная оси X — это граница раздела фаз. Здесь она прямая, на самом деле может быть извилистой. Поверхностный слой находится между z' и z”. Полная адсорбция — это количество вещества в поверхностном слое деленное на площадь синей заштрихованной фигуры. Предположим, что фаза простирается до поверхности раздела, тогда адсорбция — это синяя заштрихованная минус оранжевая заштрихованная часть. Но на самом деле в поверхностном слое может быть избыток 1ого вещества (или недостаток). Лишнее количество вещества - это оранжевая заштрихованная фигура. Тогда избыточная адсорбция - это количество вещества в оранжевой заштрихованной фигуре, деленное на её площадь. Сложности, которые возникают: определить границы поверхностного слоя и найти поверхность раздела, на которую нужно разделить количество вещества.

Адсорбция на границе газ-твердое тело, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, конкурентная адсорбция

Обсудим два частных случая (Рис. 15. 2). Первый случай — это адсорбция на границе раздела двух фаз (твердой и газовой). Голубая поверхность – твердая фаза и газовая фаза - зеленые кружки. Какое-то количество зелёных кружков адсорбировалось на поверхности. Определим величину адсорбции, для этого закроем систему колпаком. Пусть под колпаком будет только один газ. Тогда количество зелёных шариков на поверхности можно определить объёмным методом, т.е. измерим давление до начала адсорбции и после установления адсорбционного равновесия. Изменение давления пропорционально количеству адсорбировавшегося газа. Второй метод – весовой. Взвешиваем твердую фазу до начала адсорбции и после достижения адсорбционного равновесия. Разница будет равна адсорбировавшемуся количеству вещества. В таких случаях полная адсорбция (а) определяется сначала не на площадь поверхности, а на количество грамм адсорбирующего вещества (адсорбента). Поэтому размерность будет либо грамм/грамм, либо моль/грамм.

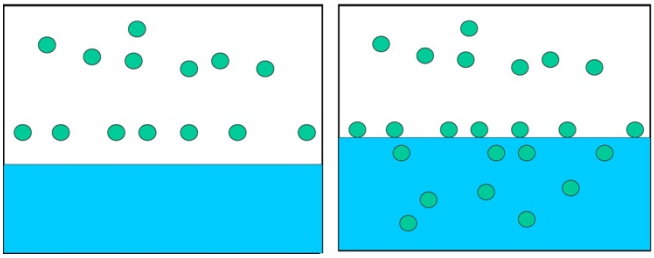


Рис. 15. 2. Адсорбция на границе раздела: слева твердое тело-газ, справа жидкость-газ.

В случае, когда мы рассматриваем системы жидкость-газ или жидкость-твердое тело адсорбцию определить сложно, поскольку зеленые шарики находятся уже не только на поверхности синей фазы, но и в её объёме. И тут возникает вопрос как провести границу раздела и где кончается поверхностный слой, а где начинается объём фазы. Взвешиванием и измерением давления адсорбцию тут уже не определишь. Гиббс предлагает использовать систему сравнения и сразу определять избыточную адсорбцию (Г). У нас имеется реальная система, состоящая из двух фаз и поверхности раздела. Система находится в равновесии. Есть поверхностный слой, поэтому добавляем слагаемое σdΣ. Будем считать, что в системе есть два компонента. Запишем для неё выражение для изменения внутренней энергии.

$$dU^{c} = T\,dS^{c} - pdV^{c} + \sigma d\Sigma + \mu_1^{c} dn_1^{c} + \mu_2^{c} dn_2^{c} \qquad (15.\ 1)$$

Система сравнивается с воображаемой идеальной системой сравнения. У системы сравнения нет поверхностного слоя. Она содержит только две фазы представленные друг к другу, а поверхность раздела — это линия.

$$dU^1 = T\,dS^1 - pdV^1 + \mu_1\,dn_1^1 + \mu_2\,dn_2^1 \quad (15.\,2)$$

$$dU^2 = T\,dS^2 - pdV^2 + \mu_1\,dn_1^2 + \mu_2\,dn_2^2 \quad (15.\,3)$$

Индекс сверху - номер фазы, внизу - номер компонента. В системе сравнения нет поверхностной энергии, значит нет слагаемого σdΣ. Фаза I, фаза II и поверхностный слой находятся в термодинамическом равновесии.

$$T^{\text{с}} = T^1 = T^2 = T^{\text{пов}};\; p^{\text{с}} = p^1 = p^2$$

$$\mu_1^{\text{с}} = \mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^{\text{пов}};\mu_2^{\text{с}} = \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^{\text{пов}}$$

Запишем выражение для изменения энтропии системы и изменения количества компонентов

$$dS^{\text{с}} = dS^1 + dS^2 + dS^{\text{пов}}$$

$$dn_1^{\text{с}} = dn_1^1 + dn_1^2 + dn_1^{\text{пов}}$$

$$dn_2^{\text{с}} = dn_2^1 + dn_2^2 + dn_2^{\text{пов}}$$

Изменение объёма системы равно только сумме изменений первой и второй фазы. У поверхностного слоя объёма нет.

$$dV^{\text{с}} = dV^1 + dV^2$$

Запишем ещё выражение для изменения внутренней энергии системы.

$$dU^{\text{с}} = dU^1 + dU^2 + dU^{\text{пов}}$$

Дальше будем рассматривать только изменение внутренней энергии поверхностного слоя. Из выражения (15. 1) для реальной системы вычтем выражения (15. 2) и (15. 3) для системы сравнения.

$$dU^{\text{пов}} = TdS^{\text{пов}} + \sigma d\Sigma + \mu_1 dn_1^{\text{пов}} + \mu_2 dn_2^{\text{пов}} \quad (15.\,4)$$

Раньше мы пренебрегали поверхностным слоем и у нас не было слагаемого связанного с поверхностной энергией, и тогда внутренняя энергия была функцией энтропии, объёма и чисел молей. Значит внутренняя энергия в этих переменных является однородной функцией. Теперь внося слагаемое σdΣ мы больше не можем говорить, что внутренняя энергия в формуле (15. 1) является однородной функцией, поскольку нельзя в одинаковое число раз увеличить объём и поверхность. Значит мы не можем использовать теорему Эйлера. Но после вычитания мы получили выражение (15. 4), которое не содержит объём, т.е. внутренняя энергия опять является однородной функцией и подчиняется теореме Эйлера.

$$U^{\text{пов}} = TS^{\text{пов}} + \sigma\Sigma + \mu_1 n_1^{\text{пов}} + \mu_2 n_2^{\text{пов}}$$

Дальше мы берем дифференциал и получаем уравнение Гиббса-Дюгема для поверхностного слоя.

$$dU^{\text{пов}} = TdS^{\text{пов}} + S^{\text{пов}}dT + \sigma d\Sigma + \Sigma d\sigma + \mu_1 dn_1^{\text{пов}} + n_1^{\text{пов}}d\mu_1 + \mu_2 dn_2^{\text{пов}} + n_2^{\text{пов}}d\mu_2$$

$$S^{\text{пов}}dT + \Sigma d\sigma + n_1^{\text{пов}}d\mu_1 + n_2^{\text{пов}}d\mu_2 = 0$$

Σ - это площадь поверхности, σ - поверхностная энергия или поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Зафиксируем температуру. Поскольку мы не знаем в каком месте точно провести границу раздела фаз, у нас есть некоторая степень свободы и мы всегда можем провести эту границу таким образом, чтобы концентрация одного из компонентов в поверхностном слое была равна нулю ($n_2^{\text{пов}} = 0$). Нужно просто увеличить объём той фазы, в которой этого компонента больше. Тогда мы можем экспериментально определить избыточную адсорбцию первого компонента.

$$\Sigma d\sigma = -n_1^{\text{пов}} d\mu_1$$

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^{\text{пов}}}{\Sigma} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0}$$

Пусть одна из фаз — это газ. Тогда химический потенциал первого компонента в газе.

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTln\frac{p_1}{p^o};\ d\mu_1 = RTdlnp_1$$

Здесь p_1 - давление пара первого компонента в газовой фазе на границе раздела. Тогда если найдем зависимость поверхностного натяжения от давления адсорбирующегося компонента получим адсорбцию.

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^{\text{пов}}}{\Sigma} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0} = -\left(\frac{\partial\sigma}{RT\partial lnp_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0}$$

Предположим, что процесс происходит на границе раздела газ и жидкость, но нам неудобно измерять давление пара. Найдем химический потенциал первого компонента в жидкости. Будем считать, что первого компонента мало. В итоге получим зависимость поверхностного натяжения от концентрации 1ого компонента в жидкой фазе.

$$\mu_1 = \mu_1^{\otimes} + RTlnx_1;\ d\mu_1 = RTdlnx_1$$

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^{\text{пов}}}{\Sigma} = -\left(\frac{\partial\sigma}{RT\partial lnx_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0}$$

В случае адсорбции в системе твердая фаза-газ (Рис. 15. 2) есть трудности с определением площади поверхности (в реальности она может быть извилистой или изогнутой). Найдем зависимость адсорбции от давления газа над поверхностью твердого тела. Температура постоянная - изотерма адсорбции. Будем рассматривать также как гетерогенную химическую реакцию, в которой установилось равновесие. На поверхности есть активные центры (С). Газ состоит из молекул А. Устанавливается химическое равновесие между молекулами А в газе и свободными активными центрами. Получается «комплекс» АС — это молекула А адсорбировалась на адсорбционном центре С.

$$A + C \rightleftarrows AC$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рассчитаем константу равновесия такого процесса. Предположим, что на поверхности С и АС образуют твердый раствор. Причем этот раствор, состоящий из свободных активных центров и занятых активных центров – идеальный. Таких растворов не бывает в реальности. Это не совсем настоящий раствор — это просто на поверхности есть два типа частиц, которые не взаимодействуют. Скорее это похоже на двумерный газ, который сидит на поверхности.

$$\mu_A = \mu_A^o + RTln\frac{p_A}{p^o}$$

$$\mu_C = \mu_C^o + RTlnx_A = \mu_C^o + RTln(1-\theta)$$

$$\mu_{AC} = \mu_{AC}^o + RTlnx_{AC} = \mu_{AC}^o + RTln\theta$$

Вся поверхность состоит только из свободных активных центров. Вместо мольной доли пишут степень заполнения θ, то есть мольная доля занятых центров. Представим, что у нас есть три активных центра, в один из них села молекула А. Поскольку у нас идеальный раствор, то следующая молекула с одинаковой вероятностью сядет на любой из свободных активных центров, т.е. не взаимодействуют между собой занятые и свободные или два свободных активных центра. Запишем константу равновесия по закону действия масс.

$$e^{\frac{-\Delta G^o}{RT}} = K_{\text{адс}} = \frac{\theta}{(1-\theta)\frac{p_A}{p^o}}$$

Если убрать из формулы p^0=1 бар, то получится размерная константа адсорбции (практическая). Теперь выразим θ.

$$K_{\text{адс}}(1-\theta)p_A = \theta$$

$$\theta = \frac{K_{\text{адс}}p_A}{1+K_{\text{адс}}p_A}$$

Посчитаем адсорбцию. При полностью заполненном слое адсорбция равняется a_0, когда все свободные центры заняты. Тогда адсорбция в произвольном случае равна $a_0\theta$. Получилась изотерма адсорбции Ленгмюра.

$$a = a_0\theta = a_0\frac{K_{\text{адс}}p_A}{1+K_{\text{адс}}p_A}$$

На Рис. 15. 3 представлена зависимость адсорбции от безразмерного давления. При очень низком давлении произведение в знаменателе значительно меньше 1, значит можно пренебречь вторым слагаемым и адсорбция равна $a = a_0K_{\text{адс}}p_A$. Это область Генри. В растворах при малых концентрациях давление пропорционально концентрации, а здесь адсорбция пропорциональна давлению (линейная зависимость). На противоположной стороне слагаемое в знаменателе значительно больше единицы. Значит адсорбция больше не зависит от давления $a = a_0$. Больше нет мест куда можно садится молекулам. Сколько ни напускай газа А, сверху занятых мест на поверхности ничего не сядет. Такую зависимость очень легко получить экспериментально.

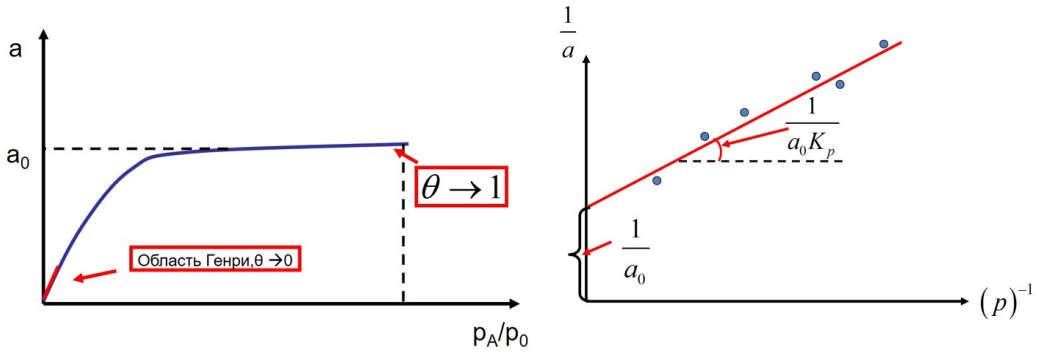


Рис. 15. 3. График изотермы Ленгмюра в обычных и двойных обратных координатах.

В двойных обратных координатах изотермы Ленгмюра (Рис. 15. 3) можно по углу наклона и по отрезку, который отсекается на оси Y определить a_0 и константу адсорбции.

Предельное заполнение поверхности веществом (a_0) используют для того, чтобы определить площадь поверхности границы раздела между фазами. Существуют вещества, для которых хорошо известна площадь на поверхности, занимаемая одной молекулой вещества. Часто для этого используют азот. Размерность $S_{\text{пов}}$ см^2/г.

$$S_{\text{пов}} = \frac{a_0}{M_{N_2}} N_A S_{N_2} \qquad (15.\ 5)$$

Рассмотрим случай, когда на поверхность могут сесть две молекулы А и В и они конкурируют за место на поверхности. Найдем степень заполнения молекулами А и В.

$$\theta_A = K_A(1 - \theta_A - \theta_B)p_A \qquad (15.\ 6)$$
$$\theta_B = K_B(1 - \theta_A - \theta_B)p_B$$

Выразим θ_B через θ_A и подставим в (15. 6). Получаем аналог уравнения Ленгмюра.

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{p_A K_A}{p_B K_B}$$
$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Такая логика развивается на любое количество молекул. При увеличении количество адсорбирующихся молекул числитель не изменится, в знаменателе прибавятся слагаемые. Данное уравнение может понадобиться в катализе. Например, молекула А садится на поверхность чтобы участвовать в каталитическом процессе, а молекула В - это враждебный ингибитор, который занимает активные центры и мешает А участвовать в катализе.

Примеры усложнения модели Ленгмюра, графики изобары и изостеры адсорбции

Не может быть идеального взаимодействия между занятыми и свободными центрами. Есть труднодоступные места на поверхности для адсорбции. В модели Ленгмюра они все равно доступны. Существуют более сложные уравнения, с помощью которых можно описать процесс адсорбции. В приближении Ленгмюра константа равновесия не зависит от степени заполнения поверхности и вещества с одинаковой

энтальпией адсорбируются на поверхности при любой степени заполнения. В более сложной системе (приближение Темкина) есть зависимость адсорбции от давления

$$\Delta H_{\text{адс}} = \Delta H^{o}_{\text{адс}}(1 - b\theta);\ a = Alnp + const$$

Другой вариант —изотерма Френдлиха это степенная зависимость адсорбции от давления.

$$\Delta H_{\text{адс}} \sim ln\theta;\ a = Bp^{1/n} + const, n = 1 - 5$$

Здесь n для разных веществ принимает разные значения. Изотерма Ленгмюра – это идеализированный случай, который часто используется, но люди, которые реально занимаются адсорбцией применяют более сложные приближения.

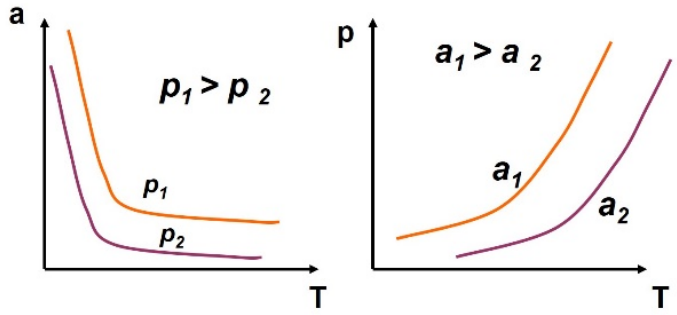


Рис. 15. 4. Изобара и изостера адсорбции.

В изотерме адсорбции мы увеличиваем давление и смотрим за изменением адсорбции, при этом T=const. В изобаре (Рис. 15. 4) давление газа A постоянно и мы измеряем зависимость адсорбции от температуры. Чем меньше температура, тем больше адсорбция. Чем больше давление газа, тем вещество дольше держится на поверхности. Изостера – это постоянство адсорбции. Мы меняем температуру и под эту температуру подстраиваем давление для того, чтобы адсорбция оставалась постоянной. Тогда чем выше температура, тем выше должно быть давление чтобы удержать адсорбцию на одном уровне.

Учет полиадсорбции. Вывод уравнения БЭТ

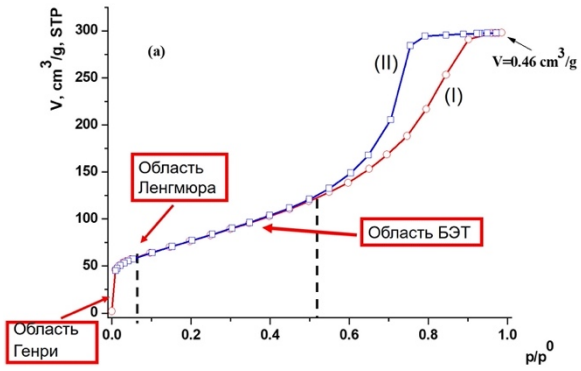


Рис. 15. 5. Экспериментальная изотерма адсорбции.

Всё это время мы рассматривали моноадсорбцию Ленгмюра, т.е. вещество А адсорбируется на поверхности только в один слой. По Ленгмюру зависимость на Рис. 15. 5 должна была после области Генри выйти на параллельную линию оси X и дальше уже не зависеть от давления. В случае полиадсорбции зависимость не выходит на плато, а начинает увеличиваться. В области БЭТ начинается полимолекулярная адсорбция. Ленгмюр предполагал, что после заполнения первого слоя дальше ничего происходить не будет. На самом деле стихийно начинают заполняться и второй и третий и последующие слоя.

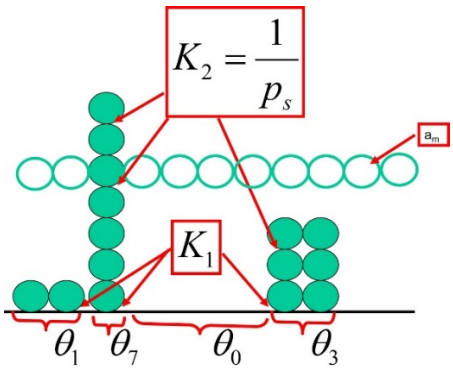


Рис. 15. 6. Полимолекулярная адсорбция БЭТ.

Рассмотрим модель полимолекулярной адсорбции (Рис. 15. 6) – БЭТ или BET (Брунауэр, Эммет и Теллер). Все идеи Ленгмюра сохранены и распространены на полиадсорбцию. Запишем выражение для первого слоя

$$\theta_1 = K_1 p_A \theta_0$$

Количество свободных мест назовем θ_0. Тогда количество занятых мест в слое под номером k

$$\theta_k = K_2 p_A \theta_{k-1} \qquad (15.\ 7)$$

K_1 характеризует адсорбцию на поверхности. K_2 характеризует адсорбцию молекул поверх предыдущих молекул. Во всех слоях константа K_2 одинаковая. Всего две константы характеризуют адсорбцию. Если выстроится полный слой в независимости от номера слоя, количество адсорбированных молекул в этом слое будет одно и то же, то есть полное заполнение a_m $\left(a_0^{(1)} = a_0^{(2)} = \cdots = a_m\right)$. При этом K_2 равна единице, деленной на давление насыщенного пара вещества А при данной температуре. По закону действия масс константа равна

$$K_2 = \frac{1}{p_s} = \frac{\theta_k}{p_A \theta_{k-1}}$$

Пусть k-ый и (k-1)-ый слой заполнены до конца. Тогда константа равновесия — это $\frac{1}{p_A}$ - давление, измеренное в системе. Все слои будут полностью заполнены при давлении насыщенного пара, потому что в этот момент вместо адсорбции начнется

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

конденсация и на поверхности будут образовываться капли жидкого вещества А, т.е. $p_A = p_s$.

Преобразуем выражение (15. 7). И получим выражение для степени заполнения в любом слое

$$\theta_k = (K_2 p_A)^2 \theta_{k-2} = \left(\frac{p_A}{p_s}\right)^2 \theta_{k-2} = \left(\frac{p_A}{p_s}\right)^{k-1} \theta_1 = \left(\frac{p_A}{p_s}\right)^{k-1} K_1 p_A \theta_0 = \frac{K_1}{K_2}\left(\frac{p_A}{p_s}\right)^k \theta_0 = C\left(\frac{p_A}{p_s}\right)^k \theta_0$$

Отношение двух констант в модели БЭТ обозначается буквой С. Теперь сложим все θ. Сумма равняется единице, полностью заполнена поверхность. Посчитаем полимолекулярную адсорбцию на поверхность.

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \cdots \theta_k + \cdots = 1$$

$$\theta_0\left(1 + C\left\{\frac{p_A}{p_s} + \left(\frac{p_A}{p_s}\right)^2 + \cdots \left(\frac{p_A}{p_s}\right)^k + \cdots\right\}\right) = 1$$

В фигурной скобке геометрическая прогрессия минус единица.

$$\theta_0\left(1 + C\left\{\frac{1 - \left(\frac{p_A}{p_s}\right)^k}{1 - \frac{p_A}{p_s}} - 1\right\}\right) = 1$$

Давление p_A всегда меньше чем давление насыщенного пара $\left(\frac{p_A}{p_s}\right)^k \approx 0$. Иначе будет не адсорбция, а конденсация.

$$\theta_0\left(1 + C\frac{\frac{p_A}{p_s}}{1 - \frac{p_A}{p_s}}\right) = 1 \Rightarrow \theta_0 = \frac{1 - \frac{p_A}{p_s}}{\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right) + C\frac{p_A}{p_s}} = \frac{1 - \frac{p_A}{p_s}}{1 + (C-1)\cdot\left(\frac{p_A}{p_s}\right)}$$

Найдем выражение для адсорбции. Распишем с помощью формулы каждое слагаемое.

$$a = a_m(\theta_1 + 2\theta_2 + \cdots + k\theta_k)$$

$$a = a_m\left(\theta_0 C\frac{p_A}{p_s} + 2\theta_0 C\left(\frac{p_A}{p_s}\right)^2 + \cdots + k\theta_0 C\left(\frac{p_A}{p_s}\right)^k\right) = a_m\theta_0 C\frac{p_A}{p_s}\left(1 + 2\frac{p_A}{p_s} + \cdots + k\left(\frac{p_A}{p_s}\right)^{k-1}\right)$$

В скобке производная по $\frac{p_A}{p_s}$ от геометрической прогрессии. Это возможно поскольку $\frac{p_A}{p_s}$ непрерывные функции. Значит мы можем продифференцировать сумму прогрессии и подставить θ_0.

$$a = a_m\theta_0 C\frac{p_A}{p_s}\left\{\frac{1}{1 - \frac{p_A}{p_s}} - 1\right\}' = a_m\theta_0 C\frac{p_A}{p_s}\frac{1}{\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right)^2}$$

$$a = a_m\frac{1 - \frac{p_A}{p_s}}{1 + (C-1)\cdot\left(\frac{p_A}{p_s}\right)}C\frac{p_A}{p_s}\frac{1}{\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right)^2} = \frac{a_m C\frac{p_A}{p_s}}{\left\{1 + (C-1)\cdot\left(\frac{p_A}{p_s}\right)\right\}\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right)}$$

Преобразуем выражение и получаем уравнение БЭТ.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\frac{1}{a}\times\frac{1}{\left(1-\frac{p_A}{p_s}\right)}=\frac{1}{a_m C}\times\frac{1}{\frac{p_A}{p_s}}+\frac{C-1}{a_m C};\ y=\frac{1}{a_m C}\times x+\frac{C-1}{a_m C}$$

Величины a, p_A определяют экспериментально. А a_m и C находят из линейной зависимости. График такой зависимости изображен на Рис. 15. 7.

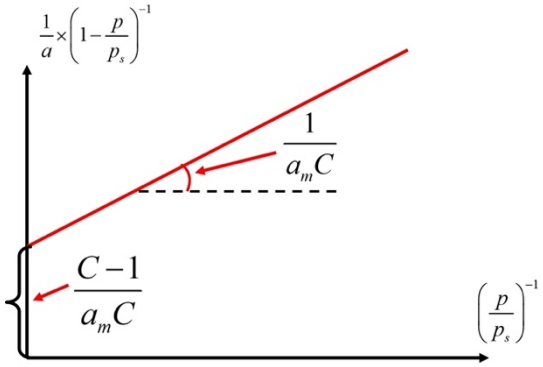


Рис. 15. 7. Линеаризация уравнения БЭТ.

Измерение площади поверхности адсорбента

Расчет поверхности образца с помощью уравнения БЭТ проводится по формуле (15. 5), только в выражении Ленгмюра стояло a_0 -полностью занятый монослой, а здесь стоит a_m - параметр уравнения БЭТ. Существуют автоматические машины, которые используя уравнение (15. 5) определяют поверхность образцов. В большинстве случаев в качестве молекулы для определения поверхности используют азот.

Графен – вещество с уникальной площадью поверхности. Графен состоит из одной плоскости графита. Молекулы могут адсорбироваться на нем как сверху, так и снизу. $S_{\text{пов}} = 2600\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$. У хорошего адсорбента площадь поверхности равна несколько сотен $м^2/г$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 16. Третий закон термодинамики. Явления на границе фаз

Закон действующих масс и его термодинамический вывод. Комментарий относительного равновесного давления газа в гетерогенной реакции с участием твердых фаз

Состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса в системе и одновременно в точке минимума обращается в ноль энергия Гиббса химической реакции (разница между химическими потенциалами продуктов и реагентов). Рассмотрим реакцию $2A + B \rightleftarrows A_2B$. Для неё можно записать константу равновесия. В случае реакции между идеальными газами, реакции между жидкими веществами и реакции между реальными газами константа равновесия соответственно будет равна

$$K = \frac{p_{A_2B}}{{p_A}^2 p_B}\left(\frac{{p_A^o}^2 p_B^o}{p_{A_2B}^o}\right);\ K = \frac{a_{A_2B}}{{a_A}^2 a_B};\ K = \frac{f_{A_2B}}{{f_A}^2 f_B}\left(\frac{{p_A^o}^2 p_B^o}{p_{A_2B}^o}\right)$$

Данные выражения называются законом действия масс (связь константы равновесия с давлениями, фугитивностями, активностями, концентрациями). Применять этот закон можно для сдвига равновесия. Например, если увеличить активности реагентов в два раза, то для сохранения константы активность продукта должна увеличится в восемь раз и говорят, что равновесие сдвинулось в сторону продуктов. Вывод закона действия масс — это вывод изотермы химической реакции.

Рассмотрим гетерогенное химическое равновесие на примере реакции разложение карбоната кальция $CaCO_{3(\text{тв})} = CaO_{(\text{тв})} + CO_2$. Считаем, что CaO и $CaCO_3$ это две чистые твердые фазы. Из условия химического равновесия следует, что константа равновесия этой реакции равна

$$\Delta G = 0;\ e^{-\frac{\Delta G_T^o}{RT}} = K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2}^o = 1\text{бар}}$$

Практическая константа равновесия (размерная) равняется

$$K_p = K \cdot \left(p_{CO_2}^o = 1\text{бар}\right) = p_{CO_2}\{\text{бар}\}$$

В реакции одновременно устанавливается фазовое равновесие.

$$T_{CaCO_3} = T_{CO_2} = T_{CaO};\ p_{CO_2} = p_{CaCO_3} = p_{CaO}$$

Применим к системе правило фаз. Компонентов у нас три, но поскольку есть уравнение связи, то компонентов становится два. Температуру мы зафиксировали. Значит из температуры и давления можно менять только давление. Фазы у нас три: 2 твердых и газовая фаза. В результате нет степеней свободы $\mathrm{C} = 2 + 1 - 3 = 0$. Это значит, что при фиксированной температуре у нас есть константа равновесия и она будет равна единственному возможному в системе давлению CO_2.

Рассмотрим эксперимент. У нас находятся в сосуде две твердые фазы и на них давит CO_2, давление которого равно константе K_p. Внешнее давление мы выбрали таким образом, чтобы оно совпадало с внутренним давлением. Сделаем внешнее давление

меньше чем K_p, тогда с самого начала поршень будет двигаться в сторону расширения газа, поскольку давление внутри больше чем снаружи. Но несмотря на это давление CO_2 не будет падать в системе, поскольку все новое и новое количество CO_2 из $CaCO_3$ будет переходить в газовую фазу, $CaCO_3$ будет разрушаться и в результате мы придем к ситуации, когда давление CO_2 ниже чем K_p равное внешнему давлению, а $CaCO_3$ весь разложился. Противоположная ситуация, когда мы прижимаем CO_2 большим внешним давлением. Тогда весь CO_2 прореагирует с CaO и образуется $CaCO_3$ и поршень ляжет на поверхность образовавшегося $CaCO_3$. Значит в этом случае может существовать равновесие с участием всех трех фаз при единственном давлении. Если бы реакция была гомогенная мы бы могли равновесное давление менять в некоторых пределах.

Правило Нернста – начальная формулировка III закона термодинамики

Энергия Гиббса химической реакции связана с константой химического равновесия

$$\Delta G_T^o = -RTlnK = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \qquad (16.\ 1)$$

Если мы измерим константу, то определим ΔG^0_T. Мы можем калориметрические путем отдельно определить энтальпию реакции и каким-то другим способом определить энтропию реакции. В то же время мы можем использовать уравнение

$$\Delta H_T^o = \Delta H_0^o + \int_0^T \Delta c_p\, dT \qquad (16.\ 2)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_0^o + \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \qquad (16.\ 3)$$

Энтальпия химической реакции при 0 K ΔH^0_0 – неизвестная величина. Мы всегда можем посчитать интеграл, поскольку теплоемкость можно измерить практически до нулевой температуры. И если мы калориметрически определили ΔH^0_T при какой-то температуре, то мы можем пересчитать и получить ΔH^0_0. Зная температурную зависимость константы равновесия (уравнение изобары), мы можем еще одним способом рассчитать энтальпию.

$$\left(\frac{\partial lnK}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

Уравнение изотермы дает возможность рассчитать константы равновесия или наоборот из констант рассчитать ΔG^0_T. Квантово-механический расчет позволяет рассчитывать ΔH^0_0. Дальше у нас будут уравнения статистической термодинамики, которые позволяют рассчитывать ΔS^0_T и ΔC_p. У нас есть две важные константы ΔS^0_0 и ΔH^0_0, которые экспериментально напрямую померить нельзя. Все остальные величины измеримы. Интеграл в выражении (16. 3) при $T \to 0$ не выйдет на бесконечность, поскольку экспериментально доказано, что ΔC_p тоже уменьшается при стремлении к нулю, поэтому подынтегральное выражение стремится к нулю и интеграл берется.

Во второй половине 19 века высказывалось предположение, что при низких температурах в выражении (16. 1) можно забыть о слагаемом $T\Delta S^0_T$. Причем не только потому что Т маленькая, но и потому что величина ΔS^0_T небольшая при низких температурах. В начале 20 века Нернст начал продвигать эту теорию.

Перейдем от реакций к характеристикам индивидуальных веществ. Мы не можем охарактеризовать абсолютную энтальпию химического соединения, потому что энтальпия при 0 К неопределима и не равна нулю.

$$H_T^o = H_0^o + \int_0^T c_p\, dT + \Delta H_{\text{ф.п.}} \qquad (16.\ 4)$$

Интеграл можно посчитать. Вещество при 0 К находится в твердом состоянии. Если мы хотим получить величину H_T^o, например, для жидкого вещества, то мы сначала проинтегрируем до температуры плавления, возьмем энтальпию фазового перехода и дальше уже будем интегрировать по теплоемкости жидкого вещества. То же самое для энтропии и опять неизвестна ΔS^0_0.

$$S_T^o = S_0^o + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \Delta S_{\text{ф.п.}} \qquad (16.\ 5)$$

Выражение для энергии Гиббса можно получить из выражений (16. 4) и (16. 5)

$$G_T^o = H_0^o + \int_0^T c_p\, dT - TS_0^o + T\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

Возвращаемся к работе Нернста. Он хотел проверить и доказать, что в соотношении (16. 1) ΔS^0_T становится все меньше и меньше при уменьшении температуры, т.е. в конце концов мы должны прийти к тому, что энергия Гиббса равняется энтальпии. Температуры низкие значит нет ни газов, ни жидкостей. Нернст исследовал твердофазные реакции, например,

$$Ag + I = AgI;\ HgCl + Ag = AgCl + Hg$$

Экспериментально определяя ΔG^0_T и калориметрически определяя ΔH^0_T. И таким образом можно было дойти где-то до 100 К и действительно все меньший и меньший вклад вносила энтропия. По формуле

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

можно калориметрически определить при любой температуре энтальпию и через константу равновесия (через газовые реакции или если это твердофазная реакция, то методом ЭДС) определяем ΔG^0_T. Остается лишь Т умноженная на энтропию этой реакции. ΔC_p можно определить калориметрически. Температура тоже известна. И вообще говоря в правой части не хватает слагаемого $-T\Delta S^0_0$, но Нернст хотел считать

таким образом, доказывая, что последнее слагаемое в правой части не нужно, то есть ΔS^0_0 для химической реакции равно нулю при абсолютном нуле. Это теорема Нернста или третий закон термодинамики.

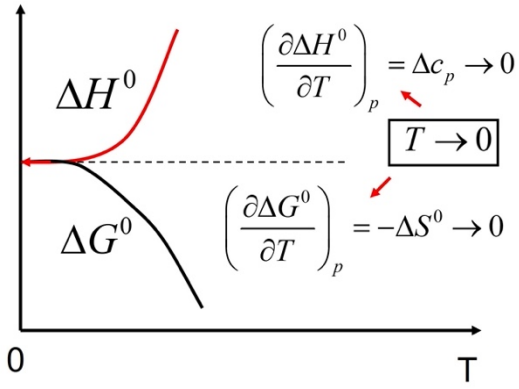


Рис. 16. 1. Экспериментальное подтверждение III закона термодинамики.

На Рис. 16. 1 видно, что, приближаясь к абсолютному нулю энтальпия и энергия Гиббса практически становятся одинаковыми. Производные красной и черной кривой становятся параллельны оси X. Если производная черной кривой параллельна оси X, то ΔS^0_0 равна нулю. Одновременно производная красной кривой становится параллельна оси X, а она равна ΔCp. Таким образом ΔCp и энтропия для любой химической реакции стремятся к нулю при T→0.

Дальше Нернст утверждал, что любое фазовое превращение, например, из одной твердой модификации в другую не сопровождается изменением энтропии при температуре, стремящейся к нулю. Изменение энтропии под действием давления при T стремящемся к нулю тоже стремится к нулю. Изменение энтропии при изменении объёма системы также стремится к нулю при T стремящемся к нулю.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T\to 0} \to 0;\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T\to 0} \to 0$$

Одним словом, энтропия перестает меняться под влиянием каких-либо параметров, когда мы подходим к температуре 0 К.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

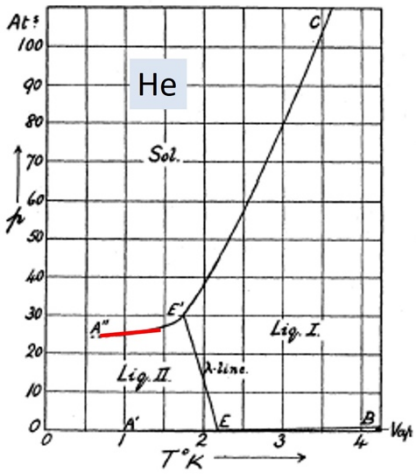


Рис. 16. 2. Фазовая диаграмма гелия.

На Рис. 16. 2 представлена диаграмма состояний гелия, она известна вплоть до самых низких температур. Линия E'A" – это линия фазового равновесия между жидким гелием II и твердым гелием. Это обычное фазовое равновесие в однокомпонентной системе и для этой линии справедливо уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(\text{тв})} - S^{(\text{ж})}}{V^{(\text{тв})} - V^{(\text{ж})}}$$

В районе 0,5 К линия начинает становиться параллельной оси X. Значит, что производная равна нулю. Это возможно только в том случае, если числитель в дроби тоже обращается в ноль. Значит энтропия твердого гелия вблизи абсолютного нуля становится равной энтропии жидкого гелия. Это еще одно подтверждение гипотезы Нернста.

Третий закон термодинамики в формулировке Планка

Первая формулировка III закона, принадлежащая Нернсту: энтропия химических реакций и фазовых превращений при T стремящейся к нулю стремится к нулю. Дальше Планк развил формулировку: энтропия всех кристаллических фаз стремится к нулю при T стремящемся к нулю. Формулировка Планка более жёсткая. Рассмотрим реакцию $2A_{(\text{тв})} + B_{(\text{тв})} \rightarrow A_2B_{(\text{тв})}$. Условие Нернста для неё

$$\Delta S_0^o = S_{A_2B,0}^o - 2S_{A,0}^o - S_{B,0}^o = 0$$

Будем считать, что A и B это элементы (простые вещества). Энтальпия образования в этом случае равна

$$\Delta H_f^o(A_2B) = H_{A_2B,0}^o - 2H_{A,0}^o - H_{B,0}^o \neq 0 \qquad (16.\ 6)$$

Тогда абсолютная энтропия любого вещества при нуле равна сумме энтропий соответствующих простых веществ

$$S_{A_2B,0}^o = 2S_{A,0}^o + S_{B,0}^o \qquad (16.\ 7)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

В случае энтальпии дальше выражения (16. 6) двинуться не можем. Планк говорит, что каждая из энтропий в выражении (16. 7) тоже равна нулю. Формулировку Нернста проверить экспериментально можно. А аксиому Планка проверить достаточно сложно. И в литературе иногда говорят условно нулевая энтропия по Планку. В формулировке Планка также иногда добавляют: энтропия всех идеальных кристаллических фаз или совершенных кристаллических фаз. Кристалл при абсолютном нуле не совершенный (Рис. 16. 3). Поскольку он может содержать несимметричные молекулы. Кристалл достигнет своего совершенства только тогда, когда все крестики окажутся в правой части круга. При абсолютном нуле все процессы очень кинетически заторможены. И если молекула не успела вовремя повернуться так, чтобы все крестики оказались в одной стороне, то мы никогда не достигнем состояния с нулем энтропии по Планку.

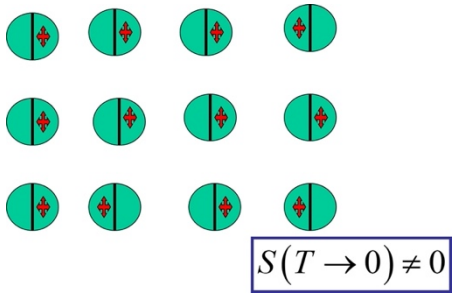


Рис. 16. 3. Схематичное изображение неидеального кристалла.

При замерзании жидкостей, особенно органических, которые плавятся при очень низких температурах Кельвина из-за плохой кинетики кристаллизации очень часто вместо совершенного кристалла по Планку образуется стекло (Рис. 16. 4). Это уже не жидкость, но это нехороший кристалл, в нем слишком много дефектов. Стекло будет существовать при абсолютном нуле, и его абсолютная энтропия не равняется нулю. У него будет избыточная энтропия за счет его несовершенства.

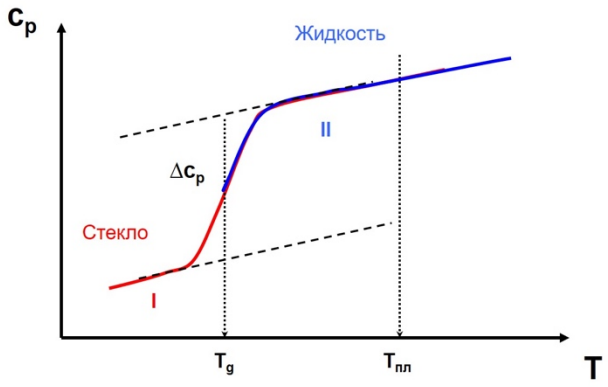


Рис. 16. 4. Изменение теплоемкости органических жидкостей при понижении T.

Поскольку по Планку нулевые абсолютные энтропии химических соединений обернуться в ноль, то мы можем экспериментально определить абсолютную энтропию любого химического соединения. Например, мы хотим определить абсолютную

энтропию газообразной молекулы при температуре T и давлении 1 бар. При абсолютном нуле кристалл A_2B совершенный и не имеет нулевую энтропию.

$$S^o_{A_2B,T} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p(A_2B_{(\text{тв})})}{T} dT + \Delta S_{\text{пл}}(A_2B) + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p(A_2B_{(\text{ж})})}{T} dT + \Delta S_{\text{кип}}(A_2B) + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{c_p(A_2B_{(\text{газ})})}{T} dT$$

Получилось, что вся правая часть экспериментально определима, значит можно определить энтропию вещества A_2B. В выражении для энтальпии (16. 4) все остается по-старому, потому что мы ничего не можем сказать о ΔH^0_0. С первого закона мы знаем, что абсолютная энтальпия веществ неопределима, всегда существует константа для каждого соединения своя.

Экспериментально определимые термодинамические функции для индивидуальных химических веществ.

В литературе есть термодинамические таблицы для индивидуальных химических соединений, в них можно найти значения $H^o_T - H^o_0, G^o_T - H^o_0, S^0_T, \Phi^*$. Вся правая часть экспериментально определима калориметрическими методами.

$$H^o_T - H^o_0 = \int_0^T c_p\, dT + \Delta H_{\text{ф.п.}}$$

Энтропию мы находили ранее. Можно посчитать разницу между абсолютным значением энергией Гиббса и энтальпией H^0_0.

$$G^o_T - H^o_0 = (H^o_T - H^o_0) - TS^o_T$$

В литературе часто приводят значения для изобарно-изотермического потенциала Φ^*.

$$\Phi^* = -\frac{G^o_T - H^o_0}{T};\ \Delta\Phi^* = -\frac{\Delta G^o_T - \Delta H^o_0}{T};\ \Delta\Phi^* = RlnK + \frac{\Delta H^o_0}{T}$$

В таблицах для твердых, жидких и газообразных веществ обычно величины с ноликом относятся не только к чистоте, но еще и к давлению 1 бар. Если газовая реакция, то ΔG^0_T взятая из таблицы не будет зависеть от давления, которое оказывается на систему. Если такую же величину взять для реакции с участием жидких или твердых веществ, то нужно помнить, что эту величину можно изменить при заданной температуре меняя давление на систему. И изменяя давление можно изменять константу равновесия.

Явления на границе фаз. Понятия полной и избыточной абсорбции

Сделаем первый шаг за пределы химической термодинамики, рассмотрим явление адсорбции. Адсорбция является одновременно величиной и явлением. Рассмотрим фазовое равновесие с участием нескольких компонентов и на границе раздела фаз происходит концентрация одного из компонентов, т.е. концентрация данного компонента в объёме ниже или наоборот выше (чаще ниже) чем на границе раздела. Пока мы не обсуждаем механизмы адсорбции на молекулярном уровне, мы по-

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

прежнему находимся в термодинамике. Мы не говорим какими силами связаны эти молекулы газа (физическими или химическими). Величина адсорбции — это количество молей на единицу площади поверхности. На Рис. 16. 5 видим две фазы I и II. Пунктирная линия — это поверхность раздела между фазами. Красные линии — это плотности (или концентрация) первого компонента в фазе I и в фазе II. Фаза простирается до фазовой границы. z' и z" ограничивают поверхностный слой, в котором происходит адсорбция, т.е. избыточная концентрация первого компонента. Существует два разных определения адсорбции: полная (а) и избыточная (Г). Полная адсорбция — это количество вещества, которое находится в поверхностном слое (голубой цвет) деленное на площадь этой поверхности. Представим, что фазы простираются прямо до фазовой границы и нет никакого поверхностного слоя. Тогда голубая заштрихованная область, которая не включает в себя оранжевую заштрихованную область, входила бы в плотность фаз, а оранжевая поверхность — это избыток адсорбции за счет того, что происходит сгущение в поверхностном слое.

Рис. 16. 5. Явление адсорбции.

Непонятно как провести границы поверхностного слоя и как понять где кончается фаза, а где начинается поверхностный слой. Рассмотрим простой случай: адсорбция на поверхности раздела газ-твердое тело. Закрываем систему колпаком, нет контакта с окружающей средой. Ничто кроме молекул газа не может сесть на поверхность. Существуют два метода определения адсорбции: объёмный и весовой. Для определения с помощью весового метода нужно взвесить адсорбент до и после того как произошла адсорбция. Таким способом мы найдем полную адсорбцию. Здесь нет проблем с определением границ поверхностного слоя, поскольку мы сказали, что молекулы газа не будут проникать внутрь твердого тела. Они адсорбируются только на поверхности.

Более сложный случай, когда адсорбция происходит на поверхности газ-жидкость. Проблема в том, что молекулы газа могут проникать внутрь адсорбента. И не понятно какие молекулы адсорбировались, а какие уже растворились. Провести границы раздела в данном случае очень сложно. Здесь возможно определение только избыточной адсорбции. Адсорбция всегда происходит на границе раздела двух фаз: может быть газ-

твердое, газ-жидкое и жидкое-жидкое, жидкое-твердое. В последних двух случаях достаточно сложно исследовать это явление.

У больших фаз вся энергия и другие термодинамические величины, сосредоточенные в поверхностном слое значительно меньше чем те же самые величины в объёмной части. И только в наноразмерных фазах поверхностная энергия начинает вносить существенный вклад. В адсорбции мы будем говорить о больших фазах, но мы не собираемся затрагивать объёмную часть. Нас интересует только то, что происходит в поверхностном слое. И это не повлияет на величину объёмных термодинамических функций.

Вывод аналога уравнения Гиббса-Дюгема для поверхности раздела и выражение значения избыточной абсорбции

Гиббс нашел способ определения избыточной адсорбции. У нас есть реальная система, состоящая из двух фаз и поверхностного слоя. Запишем для неё фундаментальное уравнение. Поскольку мы собираемся учитывать поверхность мы должны ввести в выражение поверхностную энергию, где σ - поверхностное натяжение.

$$dU^{\text{c}} = T\,dS^{\text{c}} - pdV^{\text{c}} + \sigma d\Sigma + \mu_1^{\text{c}} dn_1^{\text{c}} + \mu_2^{\text{c}} dn_2^{\text{c}} \quad (16.\ 8)$$

$$dU^{\text{c}} = dU^1 + dU^2 + dU^{\text{пов}}$$

По-прежнему говорим, что объёмная энергия больше чем поверхностная и слагаемым $\sigma d\Sigma$ можно пренебречь, но мы этого делать не будем. Существует система сравнения (придуманная Гиббсом), где нет никакого поверхностного слоя. Для неё будут справедливы выражения

$$dU^1 = T\,dS^1 - pdV^1 + \mu_1\,dn_1^1 + \mu_2\,dn_2^1 \quad (16.\ 9)$$

$$dU^2 = T\,dS^2 - pdV^2 + \mu_1\,dn_1^2 + \mu_2\,dn_2^2 \quad (16.\ 10)$$

Изменение энтропии реальной системы равно

$$dS^{\text{c}} = dS^1 + dS^2 + dS^{\text{пов}}$$

Полный объём реальной системы и полный объём системы сравнения одинаковый

$$dV^{\text{c}} = dV^1 + dV^2$$

В реальной системе в равновесии находятся первая, вторая фазы и поверхностный слой. Поскольку системы находятся в фазовом и химическом равновесии для них справедливо

$$T^{\text{c}} = T^1 = T^2 = T^{\text{пов}};\ p^{\text{c}} = p^1 = p^2;\ \mu_1^{\text{c}} = \mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^{\text{пов}};\ \mu_2^{\text{c}} = \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^{\text{пов}}$$

$$dn_1^{\text{c}} = dn_1^1 + dn_1^2 + dn_1^{\text{пов}};\ dn_2^{\text{c}} = dn_2^1 + dn_2^2 + dn_2^{\text{пов}}$$

Теперь вычтем из выражения для реальной системы (16. 8) соотношения (16. 9) и (16. 10). Гиббс получил уравнение, в котором не присутствуют одновременно поверхностная и объёмная энергии.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$dU^{\text{пов}} = TdS^{\text{пов}} + \sigma d\Sigma + \mu_1 dn_1^{\text{пов}} + \mu_2 dn_2^{\text{пов}}$$

Для этого выражения внутренняя энергия, как и в случае фундаментального уравнения является однородной функцией всех своих переменных. Выражение (16. 8) не является однородной функцией своих переменных, поскольку нельзя одновременно в одинаковое число раз увеличить объём и площадь поверхности. Значит мы можем применить теорему Эйлера. Получим уравнение Гиббса-Дюгема для поверхностного слоя. При T=const получим выражение для избыточной адсорбции (16. 11).

$$U^{\text{пов}} = TS^{\text{пов}} + \sigma\Sigma + \mu_1 n_1^{\text{пов}} + \mu_2 n_2^{\text{пов}}$$

$$dU^{\text{пов}} = TdS^{\text{пов}} + S^{\text{пов}}dT + \sigma d\Sigma + \Sigma d\sigma + \mu_1 dn_1^{\text{пов}} + n_1^{\text{пов}} d\mu_1 + \mu_2 dn_2^{\text{пов}} + n_2^{\text{пов}} d\mu_2$$

$$S^{\text{пов}}dT + \Sigma d\sigma + n_1^{\text{пов}} d\mu_1 + n_2^{\text{пов}} d\mu_2 = 0$$

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^{\text{пов}}}{\Sigma} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0} \qquad (16.\ 11)$$

Допустим адсорбция идет в двухкомпонентной системе. Пусть первый компонент практически не адсорбируется и вся адсорбция связана со вторым компонентом. У нас существует равновесие между объёмными фазами и поверхностью раздела. Будем считать, что с одной стороны у нас равновесная фаза – газ. Тогда химический потенциал первого компонента

$$\mu_1 = \mu_1^o + RTln\frac{p_1}{p^o};\ d\mu_1 = RTdlnp_1 \Longrightarrow \Gamma_1 = \frac{n_1^{\text{пов}}}{\Sigma} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0} = -\left(\frac{\partial\sigma}{RT\partial lnp_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0}$$

Теперь предположим, что вторая фаза с другой стороны границы раздела – это разбавленный раствор, тогда для него по закону Генри химический потенциал равен

$$\mu_1 = \mu_1^{\otimes} + RTlnx_1;\ d\mu_1 = RTdlnx_1 \Longrightarrow \Gamma_1 = \frac{n_1^{\text{пов}}}{\Sigma} = -\left(\frac{\partial\sigma}{RT\partial lnx_1}\right)_{T,n_2^{\text{пов}}=0}$$

Существует много усложнений в формуле (16. 11), но мы остановимся на этом месте. Поскольку на практике это самые хорошие и рассчитываемые случаи, когда адсорбируется только один компонент. Если будут адсорбироваться два компонента, то обеспечить постоянство химического потенциала второго компонента будет трудно. Дальнейшее наше движение будет в сторону простой адсорбции на границе твердое тело-газ.

Лекция 17. Неравновесные процессы

На прошлой лекции мы получили выражение (17.1) для расчёта величины адсорбции согласно модели БЭТ.

$$a = a_m \frac{1 - \frac{p_A}{p_s}}{1 + (C-1)\cdot\left(\frac{p_A}{p_s}\right)} C \frac{p_A}{p_s} \frac{1}{\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right)^2} = \frac{a_m C \frac{p_A}{p_s}}{\left\{1 + (C-1)\cdot\left(\frac{p_A}{p_s}\right)\right\}\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right)} \qquad (17.1)$$

Или в обратных координатах:

$$\frac{1}{a} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{p_A}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m C} \times \frac{1}{\frac{p_A}{p_s}} + \frac{C-1}{a_m C} \qquad (17.2)$$

Параметр C определяется следующей формулой:

$$C = \frac{K_1}{K_2} = K_1 \times p_s \qquad (17.3)$$

Параметр a_m позволяет определять площадь поверхности образцов.

Каков физический смысл параметров C и a_m? Константа K_1 отвечает за взаимодействие частиц с поверхностью, а константа K_2 - за взаимодействие частиц между собой (Рис. 17.1).

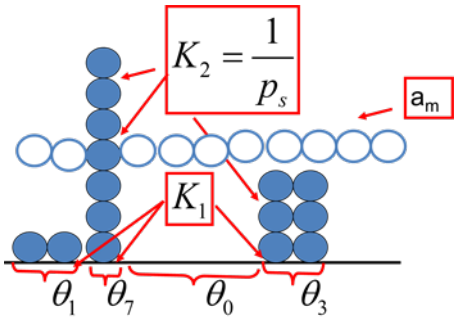


Рис. 17.1 Модель БЭТ.

Если $K_1 \to 0$, то $C \to 0$, а значит согласно выражению (17.1) адсорбция $a \to 0$, что физически разумно: частицы (синие шары) плохо закрепляются на поверхности, и самый нижний ряд на рисунке 17.1 не образуется, при этом не образуются и вышележащие слои.

Если $K_2 \to 0$, значит, компонент является летучим, $p_s \to 0$, и выражение (17.1) приобретает вид уравнения Ленгмюра, а, значит, будет наблюдаться монослойная адсорбция.

На рисунке 17.2 представлена экспериментально полученная изотерма адсорбции азота. При очень низких давлениях можно видеть линейную область Генри. При повышении давления она переходит в область Ленгмюра, за которой следует область в широком интервале давлений, описываемая уравнением БЭТ. Последняя область на данном рисунке чаще всего представляет уже не адсорбцию на поверхности, а конденсацию внутри пор, имеющихся в материале.

Подобные эксперименты, например, по адсорбции азота часто проводят для того, чтобы определить площадь поверхности образца.

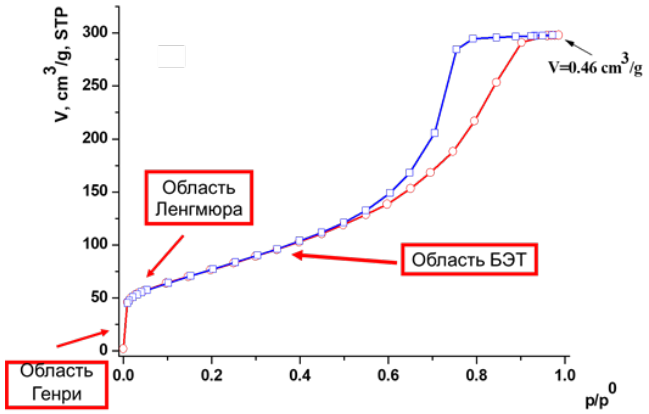


Рис. 17.2 Поли-изотерма адсорбции азота.

Введение в термодинамику неравновесных процессов

Вспомним общие условия термодинамического равновесия (Рис 17.3). Второй закон термодинамики определил функцию состояния, которая называется энтропия, и разделил все процессы на равновесные и самопроизвольные.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i \tag{17.4}$$

Основой всего рассуждения является то, что в самопроизвольном процессе возникает энтропия, то есть $dS_i > 0$. В равновесном процессе такого возникновения не происходит и $dS_i = 0$, и всё её изменение связано с изменением теплоты. То есть равновесие возникает в тот момент, когда прекращается производство энтропии в каком-либо процессе.

На рисунке 17.3 изображён процесс, в котором все состояния расположены на поверхности равновесия. То есть всё изменение энтропии связано с изменением теплоты (первого слагаемого в выражении (17.4)).

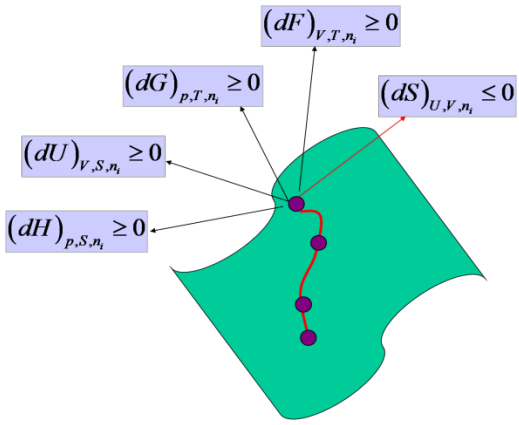


Рис. 17.3 Условия устойчивого термодинамического равновесия.

Сразу после анализа второго закона мы ввели характеристические функции, например, для внутренней энергии (17.5) и энергии Гиббса (17.6). Условие устойчивого равновесия соответствует минимуму характеристических функций.

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \tag{17.5}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \tag{17.6}$$

Данные соотношения описывают равновесный процесс, то есть все состояния, описываемые этими выражениями, будут находиться на зелёной поверхности (Рис. 17.4), которая отвечает состоянию равновесия.

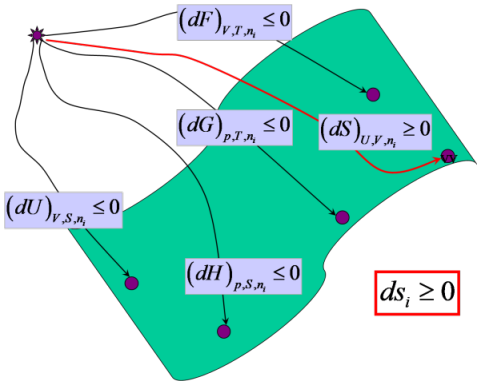


Рис. 17.4 Движение системы к равновесию в различных условиях.

Выражения (17.5) и (17.6) можно физически обоснованно усложнить следующим образом:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i - TdS_i \tag{17.7}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i - TdS_i \tag{17.8}$$

Тогда, если состояние равновесия ещё не достигнуто (звёздочка на рисунке 17.4), и процесс всё ещё самопроизвольный, то энтропия системы будет самопроизвольно расти, а значение характеристических функций – уменьшаться:

$$(dU)_{S;V;n_i} = -TdS_i \tag{17.9}$$

$$(dG)_{T;p;n_i} = -TdS_i \tag{17.10}$$

Следует понимать, что поверхность, описывающая равновесное состояние, задаётся единственным образом, а точек, соответствующих неравновесному состоянию, очень много. Для нашего рассмотрения будут интересны неравновесные состояния, являющиеся неоднородными по интенсивным переменным T, p, μ_i. Движение к равновесию прежде всего означает их выравнивание.

Задача термодинамики необратимых процессов состоит в том, чтобы:

- связать производство энтропии dS_i с какими-либо измеримыми параметрами системы;

- ввести в рассмотрение понятие времени (до этого мы никогда не говорили о том, с какой скоростью будет происходить достижение равновесия).

Первым новым понятием будет понятие о локальном равновесии. Рассмотрим систему, для которой значения T, p, μ_i будут разные в различных её частях (Рис. 17.5). Тогда постулат о локальном равновесии можно сформулировать следующим образом: неравновесную систему можно разбить на небольшие области, в пределах которых равновесие установилось. Для каждой из таких областей уже можно применять известные нам уравнения, описывающие условие равновесия. Таким образом, внутри каждой области производство энтропии отсутствует, однако, поскольку соседние области характеризуются другими значениями T, p, μ_i, то при обмене между областями происходит производство энтропии, в результате чего система в целом не является равновесной. Стоит заметить, что теория термодинамики необратимых процессов может быть построена и без понятия о локальном равновесии.

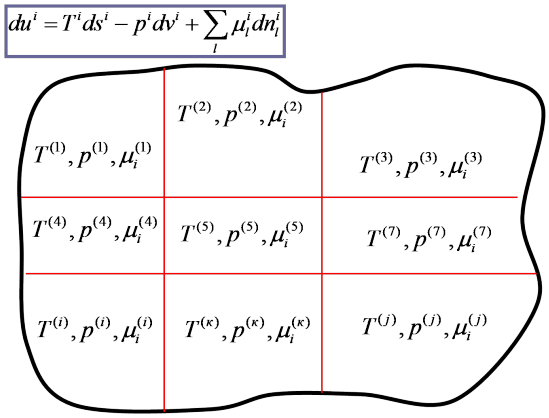


Рис. 17.5 Принцип локального равновесия.

Производство энтропии в небольшой области системы называют локальным производством энтропии ds_i. Переход от локального производства энтропии к интегральному производству происходит путём суммирования или взятия интеграла.

$$\frac{dS_i}{dV} \to \int ds_i$$

Таким образом, мы будем предполагать, что если известно локальное ds_i, то можно математически определить и интегральное dS_i.

Для химии есть три важных необратимых процесса:

- выравнивание температур, то есть теплообмен;
- выравнивание концентраций, то есть диффузия;
- химические реакции.

Рассмотрим то, как можно выразить величину локального производства энтропии для каждого из процессов. Общий подход заключается в том, что так называемую скорость

производства энтропии $\sigma = \frac{ds_i}{dVdt}$можно выразить как произведение некоторого потока J на некоторую силу F.

$$\sigma = \frac{ds_i}{dVdt} = J \times F$$

Таким образом, для каждого процесса необходимо определить поток и силу. Поток определяется как количество чего-либо, проходящее через единицу площади, расположенную перпендикулярно направлению движения, за единицу времени.

$$J = \frac{dn}{dSdt}$$

Расчёт производства энтропии за счёт теплообмена

Рассмотрим систему, обладающую постоянной внутренней энергией, объёмом и числом частиц (Рис. 17.6). Изменение энтропии системы в целом может происходить только за счёт её производства. Тепло будет самопроизвольно переноситься из части с большей температурой (розовой) в часть с меньшей температурой (белой). При этом внутри розовой и белой областей установилось локальное термодинамическое равновесие. Следовательно, изменение энтропии в этих частях может быть связано только с переносом тепла.

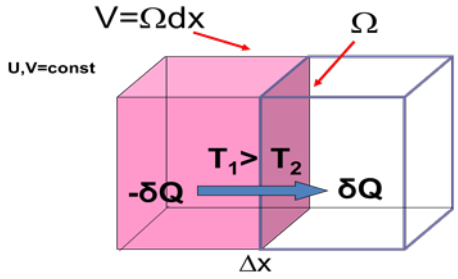


Рис. 17.6 Самопроизвольный перенос тепла.

Тогда, предполагая, что значения T_1 и T_2 близки, изменение энтропии можно записать как:

$$ds_i = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} = \delta Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \delta Q\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) = \delta Q\left(\frac{T_1 - T_2}{T^2}\right)$$

Объём розового куба составляет (или объём куба, в центре двух противоположных граней которого будут находиться центры розового и белого кубов):

$$dV = \Sigma \times dx$$

Дифференцируя ds_i по объёму dV и времени dt, получаем выражение для так называемой скорости локального производства энтропии σ:

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q}{\Sigma \times dt} \times \frac{-\Delta T}{dx \times T^2} = \frac{\delta Q}{\Sigma \times dt} \times \frac{gradT}{T^2} \qquad (17.11)$$

Потоком и силой в данном выражении будут являться следующие величины:

$$J = \frac{\delta Q}{\Sigma \times dt} \qquad F = \frac{gradT}{T^2} \tag{17.12}$$

Расчёт производства энтропии за счёт химической реакции

Изменение энергии Гиббса системы согласно (17.10) связано с производством энтропии за счёт самопроизвольного протекания химической реакции (Рис. 17.7).

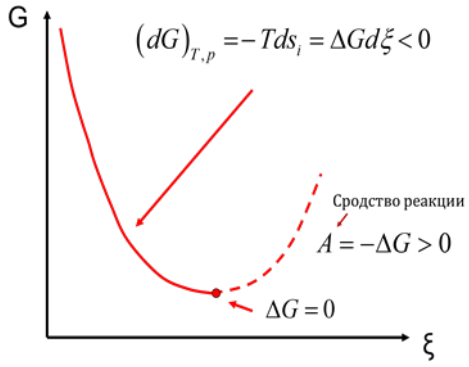


Рис. 17.7 Самопроизвольное протекание химической реакции.

Рассмотрим реакцию изомеризации, в которой A и B являются молекулами идеального газа:

$$A \rightarrow B$$

Химическая переменная для данной реакции определяется как:

$$d\xi = dn_B = -dn_A$$

Тогда выражение для производства энтропии запишется следующим образом:

$$ds_i = -\frac{(dG)_{T;p;n_i}}{T} = -\frac{\Delta G}{T} d\xi = -\frac{\Delta G}{T} dn_B$$

Дифференцируя ds_i по объёму dV и времени dt, получаем выражение для расчёта скорости локального производства энтропии σ.

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = -\frac{\Delta G}{T} \times \frac{dn_B}{Vdt} \tag{17.13}$$

Тогда:

$$J = \frac{dn_B}{Vdt} \qquad F = -\frac{\Delta G}{T} \tag{17.14}$$

Можно заметить, что выражение для расчёта потока в данном случае совпадает с определением наблюдаемой скорости химической реакции.

Расчёт производства энтропии за счёт диффузии

Рассмотрим однокомпонентную систему с одинаковой температурой во всех её частях (Рис. 17.8). Вещество из розового куба с большим значением химического потенциала самопроизвольно переходит в белый куб с меньшим значением химического потенциала.

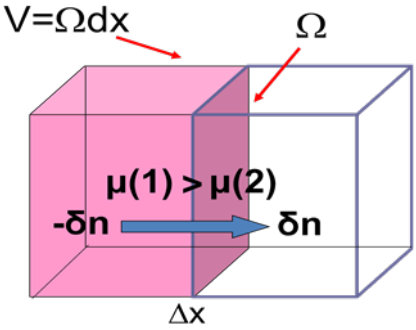


Рис. 17.8 Диффузия

Энергия Гиббса системы меняется следующим образом:

$$(dG)_{T;p;n_i} = -Tds_i = (\mu^{(2)} - \mu^{(1)})dn$$

Тогда производство энтропии определяется как:

$$ds_i = -\frac{(\mu^{(2)} - \mu^{(1)})}{T}dn$$

Дифференцируя ds_i по объёму dV и по времени dt, получаем выражение для расчётаσ.

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta n}{\Sigma \times dt} \times \frac{grad\mu}{T} \qquad (17.15)$$

Получаем, что:

$$J = \frac{\delta n}{\Sigma \times dt} \qquad F = \frac{grad\mu}{T} \qquad (17.16)$$

Понятие феноменологического коэффициента

Поток и сила для одного и того же процесса i связаны между собой. Пусть они связаны линейно посредством так называемого феноменологического коэффициента L.

$$J_i(F) = LF_i \qquad (17.17)$$

Покажем, как к этому можно прийти теоретически. Пусть поток является функцией силы, то есть $J_i = f(F_i)$. Тогда можно разложить J_i в ряд Маклорена около состояния равновесия:

$$J_i(F_i) = f(F_i) = J_i(F_i = 0) + \left(\frac{dJ_i}{dF}\right)F_i + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2J_i}{dJ_i^2}\right)F_i^2 + \cdots \qquad (17.18)$$

Понятно, что, если сила равна нулю, то и поток будет нулевым, то есть $J_i(F_i = 0) = 0$ (так как не будет разности температур, протекания химической реакции, разности химических потенциалов).

Предположим, что F_i является достаточно маленькой величиной. В связи с этим при разложении в ряд можно ограничиться первым ненулевым слагаемым $\left(\frac{dJ_i}{dF}\right)F_i$. Тогда имеем линейную зависимость:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$J_i(F) = \left(\frac{dJ_i}{dF}\right) F_i \tag{17.19}$$

Сравнивая (17.17) и (17.19), получаем:

$$L = \left(\frac{dJ_i}{dF}\right)$$

На практике же к этой проблеме подходят с другой стороны: существуют реальные эмпирические соотношения, которые связывают линейно или почти линейно поток и силу. То есть важно понять, что всё основано на сравнении с экспериментом.

Линейные законы выполняются только в некоторой небольшой области, расположенной близко к состоянию равновесия.

Линейная связь между потоком и силой для теплообмена

В случае процесса теплообмена на основании эмпирических данных показано, что поток J_Q линейно связан с градиентом температуры, где коэффициент пропорциональности α называется коэффициентом Фурье.

$$J_Q = \alpha * gradT = -\alpha \frac{dT}{dx} \tag{17.20}$$

Вблизи равновесия J_Q линейно связан с F_Q, тогда:

$$\frac{\delta Q}{\Sigma \times dt} = L_Q \left(\frac{gradT}{T^2}\right) \tag{17.21}$$

Сравнивая (17.20) и (17.21) получаем выражение для нахождения феноменологического коэффициента процесса теплообмена.

$$L_Q = \alpha T^2 \tag{17.22}$$

Линейная связь между потоком и силой для химической реакции

Скорость реакции связана с силой вблизи положения равновесия.

$$r = -L_{\text{хим}} \frac{\Delta G}{T} \tag{17.23}$$

Запишем уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + RTln\frac{p_B}{p_A} = -RTlnK + RTln\frac{p_B}{p_A} \tag{17.24}$$

Введём эмпирическое соотношение – закон действующих масс в кинетическом представлении для прямой (17.25) и обратной реакции (17.26).

$$r_1 = k_1 C_A = k_1 \frac{p_A}{RT} = k_1^* p_A \tag{17.25}$$

$$r_{-1} = k_{-1} C_B = k_{-1} \frac{p_B}{RT} = k_{-1}^* p_B \tag{17.26}$$

Тогда:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$K = \frac{k_1^*}{k_{-1}^*} \tag{17.27}$$

Подставляя (17.27) в (17.24) и используя выражения (17.25) и (17.26), получаем:

$$\Delta G = RTln\frac{k_{-1}^*}{k_1^*} + RTln\frac{p_B}{p_A} = RTln\frac{r_{-1}}{r_1}$$

Откуда:

$$\frac{r_{-1}}{r_1} = e^{\frac{\Delta G}{RT}} \tag{17.28}$$

Используя (17.28), запишем выражение для нахождения наблюдаемой скорости r (потока):

$$r = r_1 - r_{-1} = r_1 - r_1 e^{\frac{\Delta G}{RT}} = r_1\left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right) \tag{17.29}$$

Таким образом, формула (17.28) отражает связь между потоком r и силой $\frac{\Delta G}{T}$. Видно, что в случае химической реакции линейные законы неприменимы. Однако, если предположить, что ΔG реакции мала (не больше 2,5 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ при $T = 300\ K$), то экспоненту в выражении (17.29) можно разложить в ряд $e^{\frac{\Delta G}{RT}} = 1 + \frac{\Delta G}{RT} + \cdots$. Пренебрегая всеми слагаемыми кроме первых двух, получаем:

$$r = -\frac{r_1}{R}\frac{\Delta G}{T} \tag{17.30}$$

В этом случае феноменологический коэффициент $L_{хим}$ будет иметь следующее значение:

$$L_{\text{хим}} = -\frac{r_1}{R}$$

При этом понятно, что $L_{хим}$ не является константой.

Линейная связь между потоком и силой для диффузии

О существовании линейной связи между потоком и силой в данном случае можно говорить основании эмпирического закона Фика (где x – линейная координата):

$$J_{\text{диф}} = -D\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right) \tag{17.31}$$

То есть нужно связать экспериментально известный коэффициент D и феноменологический коэффициент $L_{диф}$. Логично поступать следующим образом. При малых концентрациях химический потенциал можно выразить через мольную долю X следующим образом:

$$\mu = \mu^0 + RTlnX$$

Тогда:

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta x}\right)_T = RT\left(\frac{\delta lnX}{\delta x}\right)_T \quad (17.32)$$

И в дальнейшем нужно как-то перейти от $\left(\frac{\delta lnX}{\delta x}\right)_T$ к $\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)$. Мы этого делать не будем.

В общем случае, если предположить, что для какого-либо процесса выполняется линейное отношение между потоком и силой, то:

$$\sigma = J_i F_i = L_i F_i^2 \quad (17.33)$$

Одновременное производство энтропии за счёт нескольких процессов

Пусть в системе действует две силы, например, одновременно происходит диффузия и теплообмен. Запишем выражения для потоков диффузии и тепла в случае, когда в системе действует одна из этих сил:

$$J_{\text{диф}} = L_1 F_{\text{диф}} J_Q = L_2 F_Q$$

Оказывается, что в таких системах возможно возникновение перекрёстных потоков. То есть возникает дополнительный поток диффузии (перенос вещества) за счёт разницы температур – так называемое явление термодиффузии, наблюдаемая экспериментально. Тогда выражения для потоков $J_{\text{диф}}$ и J_Q необходимо модифицировать следующим образом:

$$J_{\text{диф}} = L_{11} F_{\text{диф}} + L_{12} F_Q J_Q = L_{22} F_Q + L_{21} F_{\text{диф}} \quad (17.34)$$

Учёный Онсагер предложил следующее соотношение, которое скорее является постулатом:

$$L_{12} = L_{21} \quad (17.35)$$

То есть феноменологические коэффициенты для перекрёстных процессов равны.

Вторым важным соотношением является так называемый закон Кюри: перекрёстные потоки возникают только в том случае, если силы имеют одинаковую векторную размерность. F_Q и $F_{диф}$ имеют направление, то есть являются векторными. В отличие от них $F_{хим}$ - скалярная величина. Поэтому в силу закона Кюри возникновение перекрёстных потоков для химической реакции невозможно.

Для процесса с одновременным действием F_Q и $F_{диф}$ выражение для скорости производства энтропии примет вид:

$$\sigma = L_{11} F_{\text{диф}}^2 + 2L_{12} F_Q F_{\text{диф}} + L_{22} F_Q^2 \quad (17.36)$$

Теорема Пригожина

Чем стационарное состояние отличается от равновесного? В состоянии равновесия все интенсивные параметры постоянны (не изменяются во времени), отсутствуют потоки и силы. В стационарном состоянии также все параметры постоянны, но в отличие от равновесного сохраняются потоки, и действуют силы. Пригожин утверждает, что в стационарном состоянии на величину σ накладываются некоторые

особенности, а именно будет наблюдаться минимальное возможное производство энтропии. Попробуем это доказать.

Будем считать, что $F_1 = F_Q = const$, а $F_2 = F_{диф}$ может свободно изменяться. Тогда определим величину $\left(\frac{\delta\sigma}{\delta F_{диф}}\right)_{F_1}$, продифференцировав выражение (17.36):

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta F_{\text{диф}}}\right)_{F_1} = 2L_{11}F_{\text{диф}} + 2L_{12}F_Q \tag{17.37}$$

Если приравнять (17.37) к нулю, то получим:

$$F_{\text{диф}} = -\frac{L_{12}F_Q}{L_{11}} \tag{17.38}$$

Заметим, что если выполняется соотношение (17.38), то суммарный поток диффузии $J_{диф} = 0$.

Модельно это выглядит следующим образом (Рис.17.9). Разница температур в системе постоянна, в то время как разницу химических потенциалов система может изменять (подстраивать). Оказывается, в стационарном состоянии поток диффузии, вызванный разницей концентраций, будет компенсироваться потоком термодиффузии. Именно такое состояние приведёт к минимальному возможному производству энтропии в стационаре.

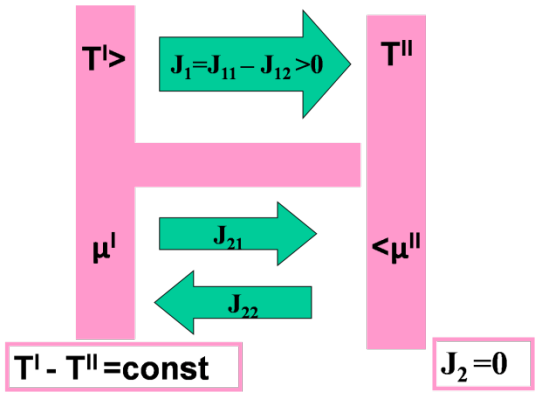


Рис. 17.9 Теорема Пригожина.

Лекция 18. Необратимые процессы. Модель Больцмана

Положение термодинамики необратимых процессов в учебных курсах по физической химии

Одной из важных формул, полученных на прошлой лекции, является связь между сродством A и энергией Гиббса химической реакции.

$$-\Delta G = A$$

В случае стандартной энергии Гиббса используется понятие стандартного сродства A^0.

$$-\Delta G^0 = A^0$$

Стоит отметить, что термодинамика необратимых процессов, практически не преподаётся в учебных курсах по физической химии во всём мире, хотя она и преподносит много интересных результатов и является достаточно многообещающей дисциплиной. Пока её роль не совсем определилась. Интересные результаты получены в химической кинетике, которые связаны с работами Ильи Романовича Пригожина. К ним мы вернёмся во второй части этого годичного курса физической химии.

Переход к статистической термодинамике

Мы переходим ко второй части курса осеннего семестра – статистической термодинамике. Одной из наших стартовых договорённостей при изучении феноменологической термодинамики было то, что мы не спускаемся на молекулярный уровень и не пользуемся представлениями об атомах и молекулах. Иногда мы не строго придерживались этого положения, однако всегда молекулярные (атомные) представления не входили в какие-либо формулы. Главной же задачей статистической термодинамики является определение связи между молекулярными (атомными) представлениями и термодинамическими величинами.

В феноменологической термодинамике мы ввели две функции состояния: внутренняя энергия U (первый закон термодинамик) (18.1) и энтропия S (второй закон термодинамик) (18.2), для которых предложили способ расчёта этих величин. То есть феноменология заключалась в том, что мы сразу давали определение и показывали, как можно определить величину.

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta Z \tag{18.1}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \tag{18.2}$$

При переходе на молекулярный уровень в первом приближении мы понимаем, как связать величину внутренней энергии с молекулярными представлениями (с кинетической, вращательной, колебательной энергией частиц, энергией электронных оболочек и энергией взаимодействия между частицами).

В случае же энтропии связь не вполне очевидна, в связи с этим статистическая термодинамика как раз и начинается с того, чтобы связать энтропию с чем-либо на

молекулярном уровне. Мы будем рассматривать абсолютное значение энтропии (согласно третьему закону это возможно) в состоянии равновесия.

Энтропия каким-то образом связана с организацией атомов и молекул в системе. Самое вульгарное представление – чем больше энтропия, тем больше хаоса в системе. Например, энтропия увеличивается при плавлении, сублимации, испарении, увеличении числа частиц в химической реакции.

Равновесное макроскопическое состояние характеризуется термодинамическими параметрами (T, p, μ, характеристические функции), все, из которых, имеют постоянное значение во времени.

Перейдём на атомно-молекулярный уровень. Для примера предположим, что у нас есть фотоаппарат, который может дать мгновенную картинку всех атомов и молекул, находящихся в нашей системе, например, в комнате, в которой все термодинамические параметры постоянны во времени. Мы с какой-то частотой делаем фотографии нашей системы, при этом понятно, что фотографии будут совершенно разные, так как частицы пребывают в постоянном движении. То есть термодинамические параметры системы постоянные, а параметры частиц на фотографиях будут изменяться.

Значит, стоит различать макроскопическое и микроскопическое состояния системы. **Макросостояние** – термодинамические параметры, то есть, чем занимались в феноменологической термодинамике. **Микросостояние** – мгновенное состояние системы с точки зрения атомно-молекулярной теории (одна фотография в нашем примере). *Одному макросостоянию соответствует огромное количество микросостояний.*

У Людвига Больцмана возникла идея, что энтропия как раз связана с количеством микросостояний W посредством какой-либо функции f.

$$S = f(W)$$

Представим, что есть система, состоящая из двух частей, **мало связанных между собой (слабо взаимодействующих)**, например, кусок железа и газообразный неон. Тогда энтропию всей системы можно записать следующим образом. Последнее равенство справедливо, так как системы не связаны.

$$S = S_{Ne} + S_{Fe} = S_{Ne}(W_{Ne}) + S_{Fe}(W_{Fe}) = S(W_{Ne}W_{Fe})$$

Таким образом, функция f от произведения равна сумме функций f от сомножителей. Следовательно, f является логарифмом. То есть статистический аналог энтропии пропорционален логарифму от W (18.3).

$$S_{\text{ст}} = klnW \tag{18.3}$$

Получим значение коэффициента пропорциональности k. Изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа составляет:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\Delta S = Rln\frac{V_2}{V_1}$$

Идеальный газ состоит из невзаимодействующих молекул. Для **одной молекулы** увеличение количества микросостояний равно:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

В случае одного моль частиц получаем выражение (18.4).

$$\Delta S = kln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A} \quad (18.4)$$

Следовательно, сравнивая (18.3) и (18.4), приходим к равенству (18.5), где k - константа Больцмана.

$$R = N_A k \;\Rightarrow\; k = \frac{R}{N_A} \quad (18.5)$$

Количество микросостояний системы W иначе называется термодинамической вероятностью системы. Но стоит понимать, что это не математическая вероятность, так как не является нормированной и может принимать огромные значения (порядка числа Авогадро и даже больше).

Необходимо научиться считать значение W для того, чтобы получить абсолютное значение энтропии и сравнить его с тем, что получалось в феноменологической термодинамике, если величины совпадут, то теория сработала. До тех пор мы говорим о статистическом **аналоге** энтропии $S_{\text{ст}}$.

Определение микро- и макросостояний в методе ячеек Больцмана

Система обладает некоторой энергией E=const (в дальнейшем будем предполагать $E = U$), что и уровнями энергии i с энергией частицы на них ε_i. Пусть на каждом уровне находится n_i частиц. Тогда:

$$E = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \cdots + n_k\varepsilon_k = const \quad (18.6)$$

Также в системе находится постоянное количество частиц N, а её объём $V = const$.

$$N = n_1 + n_2 + \cdots + n_k = const \quad (18.7)$$

Таким образом, по Больцману макросостояние характеризуется величинами E, N, ε_i, n_i.

В модели Больцмана все частицы пронумерованы, то есть являются различимыми. При этом номера частиц на каждом уровне важны для определения микросостояния. Микросостояние говорит нам, какие именно частицы, с какими номерами находятся на каждом энергетическом уровне. Рассмотрим пример представленный на рисунке 18.1. Слева изображено одно микросостояние: одна частица (под номером 1) на уровне ε_3 и две частицы (под номерами 2 и 3) на уровне ε_1. При этом

если поменять частицы 1 и 2, то получится другое микросостояние. Очевидно, новое микросостояние получится и при перестановке частиц 1 и 3. Если же частицы меняются местами на одном уровне, то новое микросостояние не возникает (если данный уровень однократно вырожден). Таким образом, в случае примера слева общее количество микросостояний, соответствующих макросостоянию равно трём, а для макросостояния изображённого справа – одному.

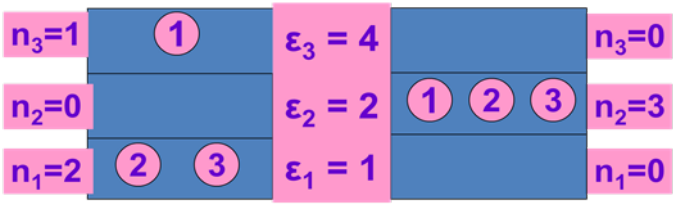


Рис. 18.1 Пример использования статистики Больцмана.

В приведённом выше примере каждый уровень вырожден однократно, но в общем случае это не так. Рассмотрим следующий пример (Рис. 18.2). У данной системы нижний уровень является дважды вырожденным (имеет два подуровня), и поэтому две частицы, находящиеся на нём, могут распределятся между подуровнями по-разному, приводя к появлению новых микросостояний, соответствующим данному макросостоянию. Справа на рисунке 18.2 представлены четыре возможных варианта распределения по подуровням. При перестановке частиц 1 и 2 получаем ещё четыре микросостояния, как и при перестановке частиц 1 и 3. Таким образом, общее количество микросостояний для данного макросостояния равно 12.

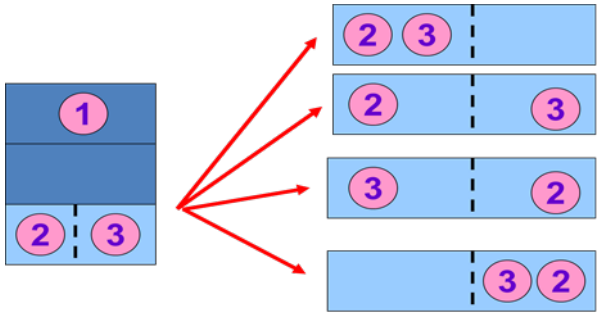


Рис. 18.2 Пример использования статистики Больцмана в случае двукратно вырожденного уровня.

В общем случае количество микросостояний можно рассчитать, как:

$$W = \frac{N!}{n_1!\,n_2!\,\ldots\,n_k!} \times z_1^{n_1} \times z_2^{n_2} \ldots \times z_k^{n_k} \qquad (18.8)$$

где $N!$ - общее число перестановок без учёта нумерации, n_i - число частиц на -ом энергетическом уровне, z_i – вырожденность i-ого энергетического уровня.

Вывод статистики Больцмана из условий равновесия в системе

Наиболее точно суть метода Больцмана можно представить следующим образом. Если величины $N,E = U,V$ постоянны, то за движением системы к равновесию можно

следить по изменению энтропии: если $(dS)_{U;N;V} = 0$, то система достигла состояния равновесия; при $(dS)_{U;N;V} > 0$ энтропия продолжает расти, и система двигается к состоянию равновесия, которое соответствует максимуму возможной энтропии. Идея Больцмана следующая: мы можем по-разному распределять частицы по уровням, сохраняя при этом $N, E = U, V$, тогда равновесное макросостояние должно соответствовать $W \to max$, так как согласно формуле (18.3) это приведёт к максимуму статистического аналога энтропии. Данное рассуждение связывает феноменологию со статистическим аналогом энтропии.

Таким образом, необходимо определить максимальное значение W при варьировании n_i. Будем сразу искать максимальное значение lnW, то есть искать решение выражения:

$$(dlnW)_{E=U;N;V} = 0 \quad (18.9)$$

Так как в реальных системах N имеет порядок числа Авогадро, то при решении будем пользоваться формулой Стирлинга.

$$ln(N!) = NlnN - N \quad (18.10)$$

При этом считаем, что варьируемые величины n_i также являются достаточно большими, а значит:

$$ln(n_i!) = n_i ln(n_i) - n_i \quad (18.11)$$

Используя выражения (18.8), (18.10) и (18.11) распишем lnW в виде:

$$\begin{aligned} lnW = NlnN - N - n_1 ln(n_1) + n_1 ln(z_1) + n_1 \dots - n_k ln(n_k) \\ + n_k ln(z_k) + n_k = \\ = NlnN - n_1 ln(n_1) + n_1 ln(z_1) \dots - n_k ln(n_k) \\ + n_k ln(z_k) \end{aligned} \quad (18.12)$$

Ещё раз повторим: у нас есть система с постоянной энергией и количеством частиц, у этой системы может быть много разных макросостояний, у каждого из которых своё количество микросостояний, рассчитываемых по формуле (18.8). Мы ищем то макросостояние, у которого величина W самая большая, так как система самопроизвольно должна выбрать именно его.

Найдём полный дифференциал выражения (18.12).

$$\begin{aligned} (dlnW)_{E=U;N;V} \\ = (-ln(n_1) - 1 + ln(z_1))dn_1 \dots (-ln(n_k) - 1 \\ + ln(z_k))dn_k = \end{aligned} \quad (18.13)$$

$$= (-ln(n_1) + ln(z_1))dn_1 \dots (-ln(n_k) + ln(z_k))dn_k - \sum_{i=1}^{k} dn_i = 0$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Так как $N = const$, то $\sum_{i=1}^{k} dn_i = 0$. Получаем:

$$(dlnW)_{E;N;V} = (-ln(n_1) + ln(z_1))dn_1 \dots (-ln(n_k) + ln(z_k))dn_k = 0 \qquad (18.14)$$

Условие экстремума функции многих переменных – все частные производные равны 0. Тогда:

$$n_i = z_i$$

Но полученный результат является крайне неправдоподобным. Где мы сделали ошибку? Мы считали, что все переменные независимы. Однако у нас есть условия (18.6) и (18.7). То есть необходимо искать не абсолютный экстремум, а **условный**, который будет условным максимумом статистического аналога энтропии при постоянстве величин N, E, V.

Воспользуемся методом Лагранжа. Найдём полный дифференциал от дополнительных условий (18.6) и (18.7) и умножим каждый из них на дополнительную константу со знаком минус. Получаем выражения (18.15) и (18.16).

$$(-\beta) \times (\varepsilon_1 dn_1 + \varepsilon_2 dn_2 \dots + \varepsilon_k dn_k) = 0 \qquad (18.15)$$

$$(-\alpha) \times (dn_1 + dn_2 \dots + dn_k) = 0 \qquad (18.16)$$

Складываем выражение (18.14) с (18.15) и (18.16).

$$(dlnW)_{E;N;V} = (-ln(n_1) - \alpha - \beta\varepsilon_1 + ln(z_1))dn_1 + \dots + (-ln(n_k) - \alpha - \\ -\beta\varepsilon_k + ln(z_k))dn_k = 0 \qquad (18.17)$$

Ищем условие максимума. В первых двух скобках выберем α и β таким образом, чтобы обе скобки стали равны нулю. То есть первые две скобки сами искусственно приравниваем к нолю. Выбранные α и β подставляем во все оставшиеся $(k-2)$ скобок, которые уже являются независимыми (изменяются независимо), а значит, каждая скобка обернётся в ноль в точке экстремума. Равенство нули первой скобки означает, что:

$$ln(n_1) = -\alpha - \beta\varepsilon_1 + ln(z_1) \qquad (18.18)$$

Отсюда получаем выражение (18.19) для количества частиц на одном энергетическом уровне.

$$n_1 = z_1 e^{-\alpha-\beta\varepsilon_1} \qquad (18.19)$$

Для i – ого уровня:

$$n_i = z_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}, \qquad \text{где } i = 1, \dots, k \qquad (18.20)$$

Выражение (18.20) и есть уравнение распределения Больцмана частиц по энергетическим уровням.

Можно заметить, что величина $e^{-\alpha}$ будет одинакова для всех i в выражении (18.20). Найдём её, просуммировав все n_i.

$$N = e^{-\alpha}\left(\sum_{i=1}^{k} z_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) \tag{18.21}$$

Введём обозначение Q, которое назовём **молекулярной суммой по состояниям (суммой по состояниям частицы)**.

$$Q = \left(\sum_{i=1}^{k} z_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) \tag{18.22}$$

Получаем:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Q} \tag{18.23}$$

Позже мы увидим, что $\beta = \frac{1}{kT}$, где k- константа Больцмана, T- температура нашей системы.

С учётом выражения (18.20) и (18.23) можно записать следующее:

$$n_i = \frac{z_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} N}{Q} \tag{18.24}$$

Введя величину $\rho_i = \frac{n_i}{N}$, которая представляет собой вероятность нахождения частицы на энергетическом уровне с номером i, получаем:

$$\rho_i = \frac{z_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q} \tag{18.25}$$

Используя выражение (18.24), мы можем посчитать любое n_i, а значит определить знаменатель в выражении (18.8). Таким образом, у нас есть всё необходимое для нахождения W, а значит и статистического аналога энтропии (18.3).

Критика модели Больцмана и её альтернативы

Но мы на этом месте останавливаемся и подвергаем модель Больцмана ураганной критике. Не смотря на её преимущества: последовательность и чёткое использование второго закона термодинамики; есть совершенно очевидные недостатки.

Первым недостатком является нумерация частиц, которая физически неверна, так как все частицы одного сорта физически одинаковые (например, есть 1 моль молекулярного азота, что для него является частицей с номером 1, ведь они все одинаковые?).

Вторым недостатком является то, что при выводе формулы Больцмана мы использовали формулу Стирлинга для $ln(n_i!)$. Это может являться слишком грубым приближением для реальных систем, в которых может быть много уровней, но количество частиц на них не так велико, и формула Стирлинга не сработает. Но в целом можно математически как-то обойти эту проблему.

Ещё одним наиболее существенным недостатком является то, что наше представление об уровнях в модели Больцмана годится только для идеальных систем, так как все размещения частиц совершенно не учитывают возможное взаимодействие между ними. Нет каких-то путей, чтобы учесть это взаимодействие. Очевидно, что хорошие результаты могут получиться только для идеальных газов.

Для того, чтобы избавиться от первого недостатка существуют другие способы подсчёта числа микросостояний для идеальных систем.

- Рассмотрим пример использования статистики Бозе-Эйнштейна (Рис 18.3), пусть есть две частицы и двукратно вырожденный энергетический уровень. Найдём количество микросостояний для одного данного уровня. Бозе убрал номера частиц, поэтому возможно лишь три микросостояния.

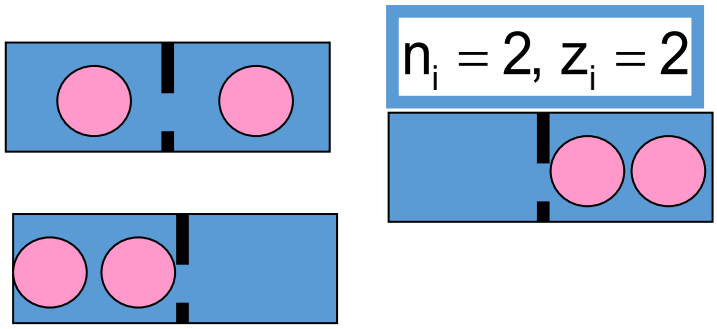


Рис. 18.3 Способ подсчёта числа микросостояний в статистике Бозе-Эйнштейна.

Таким образом, количество микросостояний для одного уровня в статистике Бозе-Эйнштейна равно:

$$W_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i!\,(z_i - 1)!} \tag{18.26}$$

Для системы в целом с количеством уровней k справедливо:

$$W = \prod_i W_i \quad \text{где } i = 1, \dots, k \tag{18.27}$$

- Рассмотрим статистику Ферми-Дирака (Рис 18.4). Пусть есть две частицы и трёхкратно вырожденный энергетический уровень. Помимо того, что нет нумерации частиц, в данной статистике учитывается то, что в одной ячейке на одном уровне может находиться только одна частица (принцип Паули).

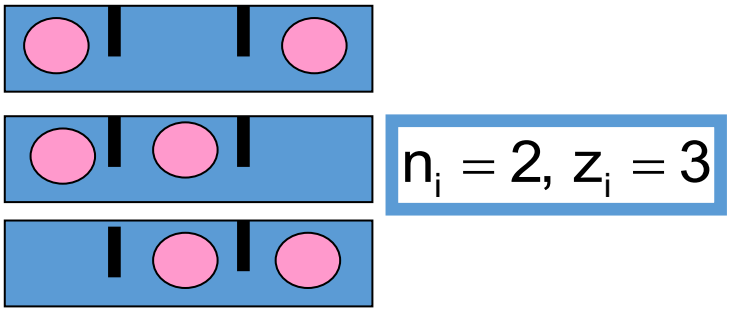


Рис. 18.4 Способ подсчёта числа микросостояний в статистике Ферми-Дирака.

Подсчёт количества микросостояний для одного уровня производится по формуле:

$$W_i = \frac{z_i!}{n_i!\,(z_i - n_i)!};\ z_i > n_i \tag{18.28}$$

А для системы в целом по формуле (18.27).

Распределение Бозе-Эйнштейна и распределение Ферми-Дирака представляют собой квантовые статистики для идеального газа. У Больцмана был классический газ.

Если для этих статистик проделать те же самые операции, которые мы проделывали для метода ячеек Больцмана, то мы получим следующие выражения для n_i.

$$n_{i_{\text{Больцмана}}} = \frac{z_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}} \tag{18.29}$$

$$n_{i_{\text{Бозе-Эйнштейн}}} = \frac{z_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \tag{18.30}$$

$$n_{i_{\text{Ферми-Дирака}}} = \frac{z_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} \tag{18.31}$$

Видно, что статистики Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака различаются тем, что появляется либо -1 либо +1 в знаменателе соответственно. Эта разница для идеального газа имеет существенное значение только при температурах близких к абсолютному нулю. То есть модель Больцмана неплохо сработает для идеального газа при температурах хотя бы выше 5 K.

На этом месте мы останавливаемся и начинаем рассмотрение того каким образом Гиббс смотрел на всю эту историю, то есть возвращаемся к самому началу – к понятиям микро- и макросостояний.

Определение микросостояния системы по Гиббсу

Гиббс говорил, что каждому макросостоянию системы (идеальной или реальной) соответствует множество микросостояний. Для того, чтобы определить их количество вводится понятие фазового пространства.

Фазовое пространство системы (гамма-пространство) представляет собой пространство огромной размерности. Координатами являются геометрические координаты каждой частицы $q_1^{(i)}$, $q_2^{(i)}$, $q_3^{(i)}$ и их импульсы $p_1^{(i)}$, $p_2^{(i)}$, $p_3^{(i)}$. Таким образом, на каждую частицу, входящую в систему, приходится 6 координат, значит, размерность фазового пространства равна $6N$ (Рис. 18.5), где N - общее число частиц. Стоит отметить, что для молекул появляются дополнительные степени свободы, связанные с колебаниями и вращениями, и размерность в общем случае будет составлять $6N + f$.

Каждая точка фазового пространства – это и есть микросостояние системы. При этом, если у Больцмана были энергетические уровни, то в данном случае считается, что микросостояния непрерывно заполняют фазовое пространство. Поэтому вводится понятие вероятности микросостояния dw - вероятность того, что вся система, состоящая из N частиц, находится в данной точке фазового пространства (Рис. 18.5).

$$dw = \rho(p,q)dpdq \tag{18.32}$$

где $\rho(p,q)$ – плотность вероятности.

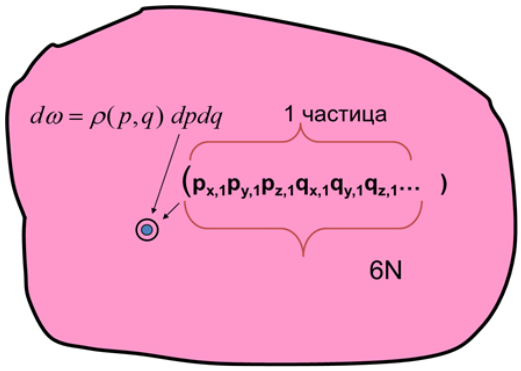


Рис. 18.5 Схематическое изображение фазового пространства размерности 6N.

Лекция 19. Фазовое пространство Гиббса

Подробный разбор модели фазового пространства Гиббса

На прошлой лекции мы сперва обсудили модель ячеек, предложенную Больцманом, а затем перешли к фазовым пространствам, которые предложил Гиббс. Давайте вспомним основные понятия.

Термодинамическая вероятность W- число микросостояний системы.

Сумма по состояниям частицы Q рассчитывается по формуле (19.1). В неё входит энергия частицы ε_i, вырожденность энергетического уровня z_iи некоторая постоянная при суммировании β.

$$Q = \left(\sum_{i=1}^{k} z_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \tag{19.1}$$

Фазовое пространство – евклидово пространство, в котором точками являются микросостояния системы.

На рисунке 19.1 представлено схематичное изображение фазового пространства системы. Каждая точка такого пространства обладает огромным количеством координат, которые описывают состояние каждой частицы, входящей в систему. Координатами являются геометрические координаты каждой частицы $q_1^{(i)}, q_2^{(i)}, q_3^{(i)}$ и их импульсы $p_1^{(i)}, p_2^{(i)}, p_3^{(i)}$. Таким образом, на каждую частицу, входящую в систему, приходится 6 координат, значит, размерность фазового пространства равна $6N$, где N -общее число частиц в системе. Стоит отметить, что для молекул появляются дополнительные степени свободы, связанные с колебаниями и вращениями, и размерность, в общем случае, будет составлять $6N + f$.

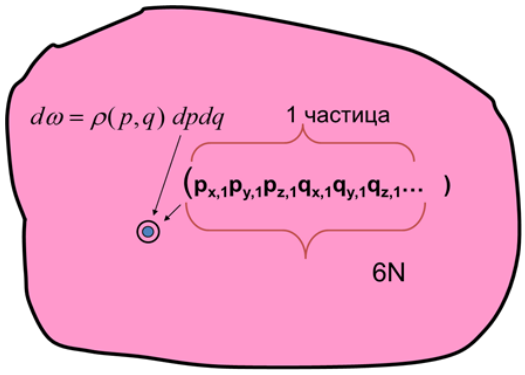


Рис. 19.1Схематическое изображение фазового пространства размерности 6N.

Введём понятие ансамбля. Ансамбль по Гиббсу – множество копий нашей системы, которые мы расположили в фазовом пространстве. Под множеством копий системы подразумевается различные микросостояния одной и той же системы. На рисунке 19.2 изображено пространство, а каждая светлая точка является копией нашей системы.

Рис. 19.2 Фазовое пространство с огромным количеством копий системы

Система не сохраняет своё микросостояние, а изменяет его с течением времени. То есть точки будут перемещаться по фазовому пространству. При этом перемещение будет происходить в соответствии с законами механики, то есть будет описываться системой уравнений Гамильтона (19.2).

$$\left(\frac{\delta H}{\delta p_i}\right) = \frac{\delta q_i}{\delta t};\ \left(\frac{\delta H}{\delta q_i}\right) = -\frac{\delta p_i}{\delta t} \tag{19.2}$$

Вероятность dw того, что микросостояние нашей системы окажется в каком-то маленьком объёме фазового пространства, будет равна количеству копий, которые попали в этот объём, делённое на общее количество копий нашей системы, помещённых в фазовое пространство. С другой стороны dw можно определить через введённую нами на прошлой лекции плотность вероятности $\rho(p, q, t)$.

$$dw = \frac{dn}{N} = \rho(p, q, t)dpdq \tag{19.3}$$

В разных точках фазового пространства будут различные значения p и q, а значит в общем случае разные значения $\rho(p, q, t)$ и, соответственно, вероятность dw попасть в разные микросостояния будет разной.

Вспомним, что плотность вероятности ρ является, в отличие от термодинамической вероятности, нормируемой величиной и обладает следующими свойствами:

$$\rho(p, q, t);\ \rho \geq 0;\ \int \rho(p, q)dpdq = 1 \tag{19.4}$$

Плотность вероятности может зависеть от времени. Понятно, что с течением времени все точки меняют своё положение, но останется ли вероятность dw той же самой величиной? Ответ следующий: если мы хотим, чтобы плотность вероятности ρ не зависела от времени, она должна быть функцией от энергии системы, то есть:

$$\rho = \rho(E(p, q)) \tag{19.5}$$

$$dw = \rho(E(p, q))dpdq \tag{19.6}$$

Это означает, что если в разных точках фазового пространства энергия одинакова, то и плотность вероятности также будет одинакова.

Чтобы немного пояснить запись (19.5), рассмотрим функцию $y(x) = x^2$, её можно также записать как $y = (x^2(x))$. Понятно, что y зависит от x, но в тех местах, где x^2 одинаковый, то есть в точках $(-x)$ и $(+x)$, y также будет иметь одинаковое значение. Похожим образом (концептуально) устроена функция $\rho(E(p,q))$.

Для дальнейшего рассмотрения нам необходимо ввести функцию, прямо зависящую от энергии – плотность вероятности по энергии $f(E)$. То есть вероятность $dw(E)$ того, что микросостояние нашей системы соответствует энергии E, будет определяться следующим образом:

$$dw(E) = f(E)dE \tag{19.7}$$

Очень просто связать $\rho(E(p,q))$ и $f(E)$.

$$f(E)dE = \rho\big(E(p,q)\big)\frac{dpdq}{dE}dE \;\Rightarrow\; f(E) = \rho\big(E(p,q)\big)\frac{dpdq}{dE} \tag{19.8}$$

Каким же образом мы будем использовать введённые выше определения и функции? На самом деле нам нужно описывать поведение одной точки фазового пространства. Рассмотрим рисунок 19.3, мы помещаем нашу систему в микросостояние 1, и она движется в соответствии с (19.2). При этом вероятность того, что наша система попадёт в микросостояние 2, будет определяться выражением (19.5). Плотность вероятности может быть разной в разные моменты времени.

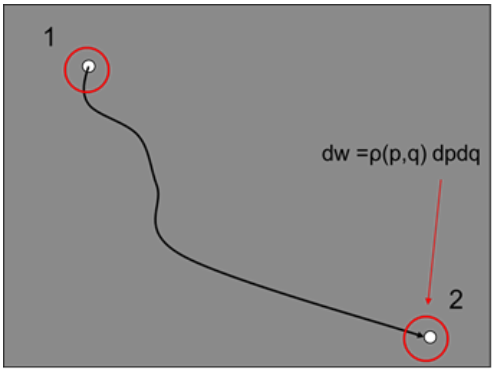


Рис. 19.3 Движение точки в фазовом пространстве.

Рассмотрим так называемую эргоидную гипотезу, которая даёт возможность описывать поведение системы, представленное на рисунке 19.3, с помощью рисунка 19.2. Рассмотрим простой пример: измерение давления студента во время его обучения на химическом факультете. Нам необходимо определить среднее значение этого давления. При этом мы можем либо следить за движением студента по фазовому пространству, измеряя его давление в течение времени обучения и определяя среднее значение по времени, либо берём множество копий нашего студента – всю массу людей, обучающихся на факультете, собираем их вместе в одно время и измеряем их давление, определяя так называемое среднее по ансамблю.

Эргоидная гипотеза состоит в том, что среднее значение по времени равно среднему значению по ансамблю. При этом неважно время, когда мы измеряем давление всех студентов, так как $\rho = \rho(E(p,q))$ не зависит от времени, то есть среднее по ансамблю всегда одно и то же.

Связь между объёмом фазового пространства и количеством микросостояний

Так как каждая точка фазового пространства – микросостояние системы, то полное количество микросостояний, возможных для системы – это все точки, которые есть в фазовом пространстве. Значит, объём фазового пространства $\Gamma = W$. Правильно ли мы посчитали W на прошлой лекции, нет ли каких-то лишних микросостояний? На самом деле оказывается, что есть.

- Рассмотрим, например, частицу 1 с координатами $q_1^{(1)}, q_2^{(1)}, q_3^{(1)}, p_1^{(1)}, p_2^{(1)}, p_3^{(1)}$ и частицу 5 с координатами $q_1^{(5)}, q_2^{(5)}, q_3^{(5)}, p_1^{(5)}, p_2^{(5)}, p_3^{(5)}$, тогда если мы назовём первую частицу пятой, а пятую первой, то это приведёт к появлению новой точки в фазовом пространстве, однако физически новое микросостояние не появляется. Для того, чтобы избежать получаемого завышения, поделим Γ на $N!$ (то есть на число перестановок частиц местами).
- Ещё один важный момент: модель, в которой микросостояния и их энергия непрерывно распределены в фазовом пространстве, является полностью классической. Для учёта квантовых эффектов необходимо ввести некоторые поправки: мы разбиваем фазовое пространство на клетки (Рис. 19.4) объёмом h^{3N}, где h – постоянная Планка, то есть каждое $q_n^{(i)} * p_n^{(i)}$ заменяем на h, где n=1,2,3.Это означает, что мы можем определить микросостояние только в маленьком объёме системы (в пределах одной клетки), но не в каждой точке.

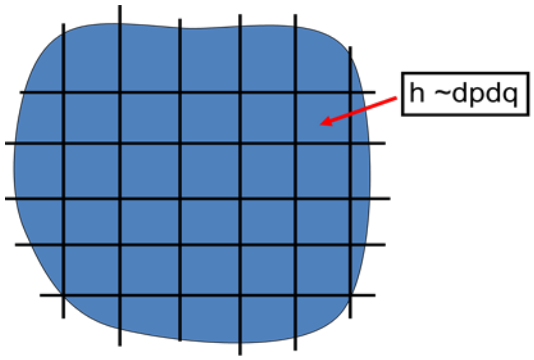


Рис. 19.4 Квазиклассическое приближение.

Таким образом, переходим к так называемому квазиклассическому приближению и можем записать следующую формулу:

$$\frac{\Gamma}{N!\,h^{3N}} = W \qquad (19.9)$$

(19.6) преобразуется в (19.10).

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$dw = \rho\big(E(p,q)\big)\frac{dpdq}{N!\,h^{3N}} = \rho(E(p,q))d\Omega \tag{19.10}$$

В этом выражении:

$$d\Omega = \frac{dpdq}{N!\,h^{3N}} \tag{19.11}$$

Микроканонический ансамбль

Нашей задачей всё также остаётся научиться считать энтропию системы через молекулярные параметры системы, используя для этого формулу Больцмана (19.12).

$$S_{\text{ст}} = klnW \tag{19.12}$$

В дальнейшем с помощью метода ансамблей мы будем пытаться считать W.

Один ансамбль отличается от другого плотностью вероятности $\rho\big(E(p,q)\big)$. То есть определение ансамбля должно включать в себя конкретное выражения для $\rho\big(E(p,q)\big)$.

Если $\rho\big(E(p,q)\big)$ определяется в ансамбле, для которого во всех точках энергия одна и та же, то такой ансамбль называется микроканоническим.

$$\rho\big(E(p,q)\big) \to E = const$$

Тогда:

$$\rho\big(E(p,q)\big) = const \;\Rightarrow\; ln\rho\big(E(p,q)\big) = const \tag{19.13}$$

Таким образом, через какое-то время во всех точках фазового пространства будет одинаковое количество копий нашей системы.

Из условий нормировки получаем:

$$1 = \int_{\Omega} \rho(E(p,q))d\Omega = \rho\big(E(p,q)\big)\int_{\Omega} d\Omega = \rho\big(E(p,q)\big)\Omega = 1$$

Возьмём логарифм:

$$ln\rho\big(E(p,q)\big) + ln\Omega = 0$$

Умножаем обе части на константу Больцмана k и получаем выражение для статистического аналога энтропии:

$$-kln\rho\big(E(p,q)\big) = kln\Omega = klnW = S_{\text{ст}} \tag{19.14}$$

На рисунке 19.5 приведён вид функции $f(E) = \rho\big(E(p,q)\big)\frac{d\Omega}{dE}$ в случае микроканонического ансамбля. Мы говорили, что у микроканонического ансамбля возможно только одно значение энергии E^0, но всё же предполагается, что энергия изменяется, но в очень маленьком интервале $E^0 \le E(p,q) \le E^0 + \Delta E$. Тогда условие микроканонического ансамбля можно переписать как:

$$\rho(E^0 \leq E(p,q) \leq E^0 + \Delta E) = const$$

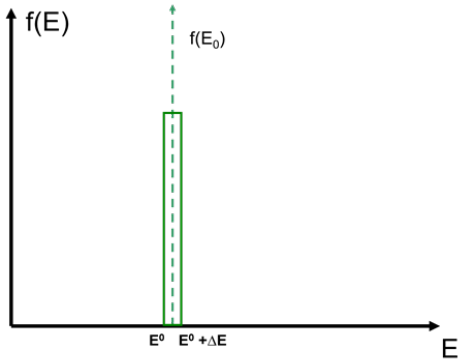


Рис. 19.5 Вид функции $\boldsymbol{f(E)}$ для микроканонического ансамбля.

По своему смыслу микроканонический ансамбль представляет собой описание изолированной системы. Однако в реальности таких систем не существует, поэтому необходимо рассмотреть следующий по сложности ансамбль.

Канонический ансамбль

В случае канонического ансамбля энергия $E \neq const$, а $ln\rho\big(E(p,q)\big)$ линейно зависит от E следующим образом:

$$ln\rho\big(E(p,q)\big) = -\alpha - \beta E(p,q) \tag{19.15}$$

Потенцируя по основанию e, получаем (19.16), где $E(p,q)$ представляет собой возможные значения энергии в разных микросостояниях.

$$\rho\big(E(p,q)\big) = e^{-\alpha-\beta E(p,q)} \tag{19.16}$$

Интегрируя (19.16) по всему фазовому пространству, получаем (19.17).

$$\int_{\Omega} \rho\big(E(p,q)\big)d\Omega = 1 = e^{-\alpha} \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega \tag{19.17}$$

Интеграл в правой части (19.17) называется интегралом по состояниям системы и обозначается Z.

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega = e^{\alpha} \tag{19.18}$$

Одним из принципиальных отличий суммы по состояниям частицы Q (19.19) от интеграла по состояниям системы Z заключается в том, что в случае Q ведётся суммирование по всем возможным энергиям одной частицы ε_i, а в случае Z рассматривается система в целом. То есть использование Z позволяет рассматривать не отдельные частицы, а сразу любую систему (например, твёрдую, жидкую, газообразную).

$$Q = \left(\sum_{i=1}^{k} z_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) \tag{19.19}$$

Стоит также заметить, что в представлении Гиббса нет вырожденности, так как нет понятия уровней энергии.

Преобразуя (19.18), получаем:

$$\rho\big(E(p,q)\big) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p,q)} \tag{19.20}$$

Как определить статистический аналог энтропии для канонического ансамбля? Гиббс предложил использовать равенство, похожее на (19.14), но вместо $\rho\big(E(p,q)\big)$ брать среднее значение плотности вероятности, то есть $\overline{\rho\big(E(p,q)\big)}$. Тогда:

$$\begin{aligned} S_{\text{ст}} &= -k\overline{ln\rho\big(E(p,q)\big)} = -k\overline{ln\rho(E(p,q))} \\ &= -k\int_{\Omega} ln\rho\big(E(p,q)\big) * \rho\big(E(p,q)\big) d\Omega \end{aligned} \tag{19.21}$$

Используя выражение (19.16) и (19.18):

$$\begin{aligned} S_{\text{ст}} &= -k\int_{\Omega} \big(-\alpha - \beta E(p,q)\big) * e^{-\alpha-\beta E(p,q)}\, d\Omega = \\ &= -k\int_{\Omega} (-lnZ - \beta E(p,q)) * \rho(E(p,q))\, d\Omega \end{aligned} \tag{19.22}$$

Учитывая, что lnZ и β являются постоянными величинами при интегрировании, а также принимая во внимание предположение о том, что понятие средней энергии системы тождественно понятию внутренней энергии, приходим к выражению (19.23).

$$S_{\text{ст}} = klnZ + k\beta E_{\text{ср}} = klnZ + k\beta U \tag{19.23}$$

Откуда:

$$-klnZ = k\beta U - S_{\text{ст}} \tag{19.24}$$

Вспомним, что в феноменологической термодинамике мы вводили одну из характеристических функций – энергию Гельмгольца следующим образом:

$$F = U - TS_{\text{т.д.}} \tag{19.25}$$

Если предположить, что выражения (19.26) и (19.27) верны, то статистическая формула (19.24) и термодинамическая формула (19.25) совпадут.

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{19.26}$$

$$F = -kTlnZ \tag{19.27}$$

Но можно ли так делать? Разобраться, правильно это или нет, можно единственным образом: сравнив значение термодинамической энтропии и значение её статистического аналога (если они совпадут, то наше построение окажется верным).

Видно, что предположение (19.27) представляет собой связь энергии Гельмгольца с интегралом по состояниям системы. Рассчитав Z, мы автоматически находим F, а затем, пользуясь соотношениями из феноменологической термодинамики, можем определить любые интересующие нас термодинамические величины.

Например, энтропию можно определить, как:

$$S = -\left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_V = klnZ + kT\left(\frac{\delta lnZ}{\delta T}\right)_V \tag{19.28}$$

А для давления получаем выражение (19.29).

$$p = -\left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T = kT\left(\frac{\delta lnZ}{\delta V}\right)_T \tag{19.29}$$

Вопрос заключается лишь в том, как посчитать интеграл по состояниям Z для реальной системы.

Так как на прошлой лекции мы договорились, что будем рассматривать только системы, находящиеся в состоянии равновесия, то в случае канонического ансамбля приходим к интересному выводу: энергия системы в состоянии равновесия может изменяться, а именно у равновесной системы канонического ансамбля возможны любые значения энергии от 0 до ∞ (красная линия на рисунке 19.6), но с различной вероятностью (наиболее вероятна E_{cp} по каноническому ансамблю).Так происходит вследствие того, что для канонического ансамбля, согласно выражениям (19.8) и (19.16), функцию $f(E)$ можно представить как произведение двух функций:

$$f(E) = e^{-\alpha-\beta E(p,q)} \times \frac{d\Omega}{dE} \tag{19.30}$$

Значение первого сомножителя с ростом энергии стремительно падает (Рис. 19.6 зелёная пунктирная линия), а второго сомножителя стремительно растёт (Рис. 19.6 синяя пунктирная линия).

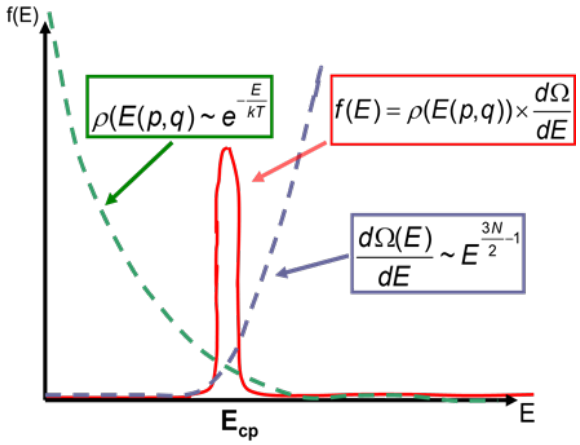


Рис. 19.6 Плотность распределения вероятности по энергии в случае канонического ансамбля.

На рисунке 19.7 представлено сравнение функций $f(E)$ для микроканонического и канонического ансамблей. Видно, что получается практически то же самое. Отличие состоит в том, что у микроканонического ансамбля энергия находится строго в очень узком интервале значений, и при $\Delta E \to 0$ $f(E) \to \infty$, а в каноническом ансамбле возможны любые значения энергии, но с разной вероятностью, при этом для большинства значений $f(E) \to 0$.

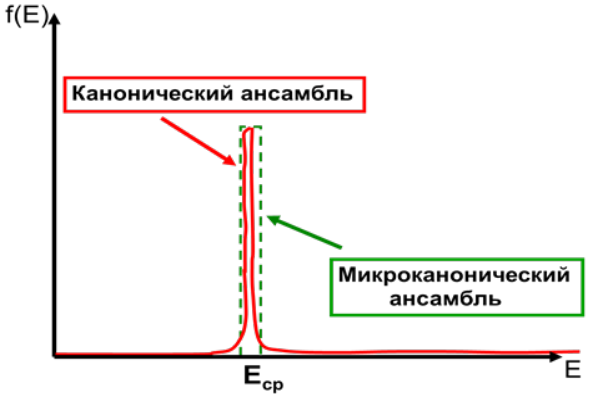


Рис. 19.7 Сравнение $f(E)$ микроканонического и канонического ансамблей.

Физически модель канонического ансамбля является более приемлемой, поскольку практически невозможно поддерживать точно одну заданную энергии, так как в этом случае система должна быть строго изолированной.

Вернёмся к выражению (19.27). В левой части стоит абсолютное значение энергии Гельмгольца, но поскольку Fявляется термодинамической функцией, то можно определить лишь её относительное значение $F - U^0$, где U^0- значение внутренней энергии при $T = 0\,K$, но не абсолютное. Тогда запишем выражение интеграла по состоянию системы следующим образом:

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\frac{E_i}{kT}} d\Omega = e^{-\frac{U^0}{kT}} \int_{\Omega} e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}} d\Omega \tag{19.31}$$

В дальнейшем в качестве интеграла по состоянию системы мы будем считать величину Z^*.

$$Z^* = \int_{\Omega} e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}} d\Omega \tag{19.32}$$

Подставляя (19.31) в (19.27), получаем:

$$F - U^0 = -kTlnZ^* \tag{19.33}$$

Рассмотрим ещё один важный момент: можем ли мы считать, что для статистически рассчитанной энтропии выполняется третий закон термодинамики, то есть $S \to 0 \ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}*\text{К}}$ при $T \to 0$ К? Распишем первое слагаемое в выражении (19.28), заменив интеграл суммой.

$$klnZ = kln\left(e^{-\frac{U^0}{kT}} * \sum_i e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}}\right) = -\frac{U^0}{T} + kln\left(\sum_i e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}}\right) \tag{19.34}$$

Для второго слагаемого получаем:

$$kT\left(\frac{\delta lnZ}{\delta T}\right)_V = \frac{U^0}{T} + kT\left(\frac{\delta ln\left(\sum_i e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}}\right)}{\delta T}\right)_V \tag{19.35}$$

Таким образом, выражение (19.28) можно переписать как:

$$S = kln\left(\sum_i e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}}\right) + kT\left(\frac{\delta lnZ^*}{\delta T}\right)_V \tag{19.35}$$

Для того, чтобы выполнялся третий закон, нужно принять дополнительное предположение, что $\sum_i e^{-\frac{E_i - U^0}{kT}} \to 0$ при $T \to 0$. В дальнейшем мы всегда будем считать, что данное предположение верно, и третий закон термодинамики выполняется.

Нам осталось научиться считать Z^* для разных систем. Однако оказывается, что посчитать Z^* можно только для идеального газа.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 20. Канонический ансамбль. Формула Закура-Тетроде

Физическое обоснование модели канонического ансамбля

Вспомним одну из ключевых формул, полученных на прошлой лекции, для энтропии канонического ансамбля.

$$S_{\text{ст}} = -k\overline{ln\rho\big(E(p,q)\big)} \tag{20.1}$$

$\big(E(p,q)\big)$ представляет собой энергию системы в различных микросостояниях.

Также важным моментом являлось то, что плотность вероятности всегда есть функция координат p и q, но через энергии, то есть $\rho = \rho\big(E(p,q)\big)$. Если в точках с разными координатами одинаковая энергия, то и плотность вероятности в этих точках также будет одинаковая.

Теперь проследим наш пройденный путь. Мы стартовали с гипотезы Больцмана о том, что энтропия системы (статистический аналог энтропии) определяется выражением (20.2), где W- число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

$$S_{\text{ст}} = klnW \tag{20.2}$$

Затем мы ввели две модели ансамблей: микроканонический и канонический. Для микроканонического ансамбля энергия строго постоянная, то есть в любом микросостоянии система обладает одним и тем же значением энергии. Тогда для всех микросостояний микроканонического ансамбля плотность вероятности также одна и та же. При этом, если Ω – полное количество точек в фазовом пространстве, то справедливо выражение, показывающее, что с вероятностью 1 наша система точно находится в каком-то из микросостояний.

$$\rho\big(E(p,q)\big) = const \;\Rightarrow\; \rho\big(E(p,q)\big) \times \Omega = 1$$

Прологарифмировав равенство, получаем:

$$ln\rho\big(E(p,q)\big) + ln\Omega = 0$$

Откуда с учётом того, что $\Omega = W$:

$$-kln\rho\big(E(p,q)\big) = kln\Omega = klnW = S_{ст} \tag{20.3}$$

В случае канонического ансамбля плотность вероятности $\rho\big(E(p,q)\big)$, и, следовательно, и её логарифм уже неодинаковы в разных точках фазового пространства. Говоря конкретнее, логарифм плотности вероятности линейно зависит от энергии системы, которая может изменяться в любых пределах от 0 до ∞.

$$ln\rho\big(E(p,q)\big) = -\alpha - \beta E(p,q) \tag{20.4}$$

То есть в разных микросостояниях может наблюдаться совершенно разная плотность вероятности $\rho\big(E(p,q)\big)$.

Для того, чтобы рассчитать статистический аналог энтропии для канонического ансамбля Гиббс предложил использовать равенство, похожее на (20.3) и брать среднее

значение плотности вероятности. Тогда, учитывая, что $\overline{\rho\big(E(p,q)\big)} = \overline{ln\rho(E(p,q))}$, приходим к выражению (20.1), из которого на прошлой лекции была получена следующая формула, связывающая энергию Гельмгольца F и интеграл по состояниям системы Z:

$$F = -kTlnZ \tag{20.5}$$

Где Z:

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d\Omega \tag{20.6}$$

Рассчитав Z, мы автоматически находим F, а затем, пользуясь соотношениями из феноменологической термодинамики, можем определить любые интересующие нас термодинамические величины.

Например, для энтропии справедливо выражение (20.7), которое в дальнейшем пригодится для реального расчёта этой величины.

$$S = -\left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_V = klnZ + kT\left(\frac{\delta lnZ}{\delta T}\right)_V \tag{20.7}$$

Далее остановимся на следующих двух моментах:

1) Стоит ли какая-либо физическая реальность за каноническим ансамблем?

Сначала рассмотрим микроканонический ансамбль, то есть систему с постоянной энергией $E = const$ и одинаковой во всех точках фазового пространства плотностью вероятности $\rho\big(E(p,q)\big) = const$. Разобьём данную систему на две слабосвязанные системы: на маленькую систему 1 и большую систему 2.

$$E = E_1 + E_2 \quad E_2 \gg E_1 \tag{20.8}$$

Понятие “слабосвязанные” подразумевает, что система 1 может находиться в любом из своих возможных микросостояний, так же, как и система 2 (например, систему, состоящую из двух инертных газов можно разбить на две слабосвязанные системы). Это приводит к тому, что:

$$\rho(E) = \rho(E_1) * \rho(E_2) \tag{20.9}$$

Логарифмируя выражение (20.9), получаем:

$$ln\,\rho(E) = ln\rho(E_1) + ln\rho(E_2)$$

Возьмём полный дифференциал от левой и от правой части:

$$dln\rho(E) = \frac{\delta ln\rho(E_1)}{\delta E_1} dE_1 + \frac{\delta ln\rho(E_2)}{\delta E_2} dE_2 \tag{20.10}$$

Поскольку $E = const$, то:

$$dln\rho(E) = 0$$

$$E_1 = -dE_2$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Тогда выражение (20.9) преобразуется следующим образом:

$$\frac{\delta ln\rho(E_1)}{\delta E_1} = \frac{\delta ln\rho(E_2)}{\delta E_2} \tag{20.11}$$

По условию энергия $E_2 \gg E_1$, тогда согласно выражению (20.8) сильное относительное изменение энергии E_1 практически незаметно для энергии E_2, то есть E_2 практически постоянна при таком изменении. Получается, что в системе 1 при дифференцировании мы проходим практически все значения энергии (все микросостояния системы 1) и берём производную в достаточно сильно различающихся точках, а в системе 2 производная берётся практически при одном значении энергии, то есть является константой, которую мы обозначим – β.

$$\frac{\delta ln\rho(E_2)}{\delta E_2} = -\beta = const \tag{20.12}$$

Тогда, объединяя выражения (20.11) и (20.12) и интегрируя, получаем:

$$ln\rho(E_1) = -\beta E_1 - \alpha$$

Видно, что маленькая система будет иметь плотность вероятности канонического ансамбля. То есть физический смысл следующий: большая система поддерживает значение β для маленькой системы, при этом $\beta = \frac{1}{kT}$. Таким образом, большая система поддерживает постоянную температуру маленькой системы, и канонический ансамбль Гиббса можно описать как систему, находящуюся в термостате. То есть система 1 находится в равновесии, так как окружена средой (системой 2) с постоянной температурой. В отличие от этого микроканонический ансамбль представляет собой строго изолированную систему.

На рисунке 20.1 представлен график функции $f(E)$ для микроканонического и канонического ансамбля. Повторим важный вывод, к которому мы пришли на прошлой лекции. У равновесной системы канонического ансамбля возможны любые значения энергии от 0 до ∞ (Рис. 20.1 красная линия), но с различной вероятностью (наиболее вероятна $E_{\text{ср}}$ по каноническому ансамблю). То есть в каноническом ансамбле возможны любые значения энергии, но при этом для большинства значений $f(E) \to 0$.

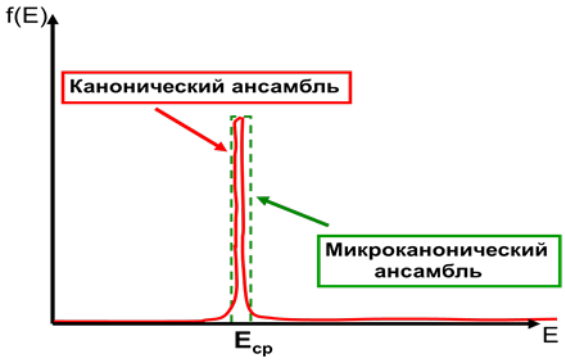


Рис. 20.1 Сравнение $f(E)$ микроканонического и канонического ансамблей.

2) При определении значения статистического аналога энтропии для канонического ансамбля мы использовали среднее значение плотности вероятности $\overline{\rho\big(E(p,q)\big)}$, то есть плотность вероятности, соответствующая среднему значению энергии $E_{ср}$. Действительно, наша система с наибольшей вероятностью находится в микросостояниях со средней энергией. Пусть $\Delta\Omega\big(E_{ср}\big)$ - количество микросостояний, в которых энергия системы равна $E_{ср}$, тогда:

$$\rho\big(E_{\text{ср}}\big)\Delta\Omega\big(E_{\text{ср}}\big) = 1$$

Однако, несмотря на то, что микросостояний со средним значением энергии системы очень много, существуют и другие микросостояния системы, которые при нашем подходе нами не учитываются. Это является достаточно тонким моментом в модели канонического ансамбля, и идея заключается в том, что:

$$ln\Delta\Omega\big(E_{\text{ср}}\big) \approx ln\Omega$$

И в результате можно сказать, что выполняется равенство:

$$S_{\text{ст}} = klnW = kln\Omega \approx ln\Delta\Omega\big(E_{\text{ср}}\big) = -kln\overline{\rho\big(E(p,q)\big)} = -k\overline{ln\rho\big(E(p,q)\big)} \qquad (20.13)$$

Прояснив достаточно важные моменты, вернёмся к практическим расчётам. На прошлой лекции мы получили выражение для расчёта значения энергии Гельмгольца относительно значения внутренней энергии при $T = 0\ K$.

$$F - U^0 = -kTlnZ^* \qquad (20.14)$$

Вспомним, что Z^* определяется выражением (20.15).

$$Z^* = \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E^0}{kT}}\, d\Omega \qquad (20.15)$$

При этом мы предполагаем, что микросостояния системы непрерывно распределены по энергии. Но данный подход неверен, так как не учитывается квантование. Для учёта квантовых эффектов необходимо ввести некоторые поправки: мы разбиваем фазовое пространство на клетки (Рис. 20.2) объёмом h^{3N}, где h – постоянная Планка, то есть каждое $q_n^{(i)} * p_n^{(i)}$ заменяем на h, где n=1,2,3. Это означает, что мы можем определить микросостояние только в маленьком объёме системы (в пределах одной клетки), но не в каждой точке. Каждая клетка характеризуется постоянным значением энергии.

В рамках данного квазиклассического приближения интеграл по состояниям заменяется суммой по состояниям системы (20.16), где $\Omega(E_i)$ - полное число микросостояний внутри каждой клетки (то есть в некоторой степени тождественно понятию вырожденности).

$$Z = \sum_i \Omega(E_i) e^{-\frac{E_i(p,q)-E^0}{kT}} \qquad (20.16)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

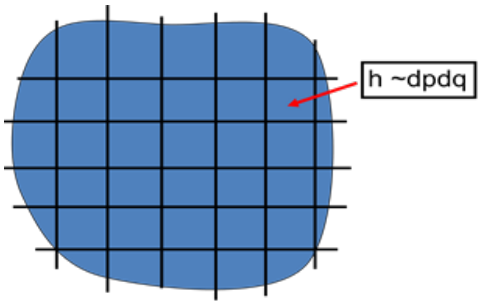


Рис. 20.2 Квазиклассическое приближение.

Различные энергетические составляющие суммы по состояниям

Переходим к непосредственному расчёту Z. Рассмотрим систему, для которой полная энергия $E(p,q)$ равна сумме энергий всех частиц, входящих в систему. То есть, предполагаем, что частицы не взаимодействуют друг с другом.

$$E(p,q) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots \tag{20.17}$$

Тогда $e^{-\frac{E(p,q)-E^0}{kT}}$ преобразуется в:

$$e^{-\frac{E(p,q)-E^0}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_1(p_1,q_1)-\varepsilon^0}{kT}} * e^{-\frac{\varepsilon_2(p_2,q_2)-\varepsilon^0}{kT}} * \ldots \tag{20.18}$$

При этом $e^{-\frac{E(p,q)-E^0}{kT}}$ является функцией от $6N$ координат, где N - количество частиц в системе, а $e^{-\frac{\varepsilon_i(p_i,q_i)-\varepsilon^0}{kT}}$ – функцией от 6 координат: $q_1^{(i)}$, $q_2^{(i)}$, $q_3^{(i)}$, $p_1^{(i)}$, $p_2^{(i)}$, $p_3^{(i)}$. Значит, при интегрировании получим произведение N интегралов.

Вспомним, что мы работаем в Ω пространстве:

$$d\Omega = \frac{dpdq}{N!\,h^{3N}} \tag{20.19}$$

Тогда, интегрируя выражение (20.18) с учётом (20.15) и (20.19), получаем:

$$Z^* = \int e^{-\frac{E(p,q)-E^0}{kT}} \frac{dpdq}{N!} = \prod_i \int e^{-\frac{\varepsilon_i(p_i,q_i)-\varepsilon^0}{kT}} \frac{dp_i dq_i}{h^3} \tag{20.20}$$

Поскольку все частицы в рассматриваемой нами системе одинаковые, то все перемножающиеся интегралы в правой части выражения (20.20) также будут одинаковые. Обозначим такой интеграл как Q.

$$Q = Q_i = \int e^{-\frac{\varepsilon_i(p_i,q_i)-\varepsilon_i^0}{kT}} \frac{dp_i dq_i}{h^3} \tag{20.21}$$

$Q = Q_i$ представляет собой интеграл по состояниям одной частицы. Тогда выражение (20.20) можно записать как:

$$Z^* = \frac{Q^N}{N!} \tag{20.22}$$

Крайне важно запомнить, что формула (20.22) может применяться только в случае невзаимодействующих частиц, то есть для идеального газа.

Энергию отдельной частицы (молекулы) можно представить, как сумму поступательной ($\varepsilon_{пост}$), вращательной ($\varepsilon_{вр}$), колебательной (у молекулы) ($\varepsilon_{кол}$), электронной ($\varepsilon_{эл}$), а также ядерной ($\varepsilon_{яд}$), но её мы рассматривать пока не будем.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{яд}} \tag{20.23}$$

Будем считать, что данные составляющие энергии частицы являются независимыми. Тогда, подставляя (20.23) в выражение (20.21) без учёта $\varepsilon_{яд}$, получаем:

$$Q = \int e^{-\frac{\varepsilon_i(p_i,q_i)-\varepsilon_i^0}{kT}} \frac{dp_i dq_i}{h^3} =$$

$$= \int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}(p_{\text{пост}},q_{\text{пост}})-\varepsilon_{\text{пост}}^0}{kT}} \frac{dp_{\text{пост}}dq_{\text{пост}}}{h^3} \times \int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{вр}}(p_{\text{вр}},q_{\text{вр}})-\varepsilon_{\text{вр}}^0}{kT}} dp_{\text{вр}}dq_{\text{вр}} \times \tag{20.24}$$

$$\times \int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{кол}}(p_{\text{кол}},q_{\text{кол}})-\varepsilon_{\text{кол}}^0}{kT}} dp_{\text{кол}}dq_{\text{кол}} \times \int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{эл}}(p_{\text{эл}},q_{\text{эл}})-\varepsilon_{\text{эл}}^0}{kT}} dp_{\text{эл}}dq_{\text{эл}}$$

В результате:

$$Q = Q_{\text{пост}} * Q_{\text{вр}} * Q_{\text{кол}} * Q_{\text{эл}} \tag{20.25}$$

Тогда, подставляя (20.25) в выражение (20.22) приходим к:

$$Z^* = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{пост}} * Q_{\text{вр}} * Q_{\text{кол}} * Q_{\text{эл}})^N}{N!} \tag{20.26}$$

Расчёт поступательной суммы по состояниям системы

Попробуем рассчитать поступательную сумму по состояниям системы. Согласно (20.26):

$$Z^*_{\text{пост}} = \frac{Q^N_{\text{пост}}}{N!} \tag{20.27}$$

$Q_{пост}$ согласно (20.24) определяется следующим образом:

$$Q_{\text{пост}} = \int\int\int\int\int\int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}(p_{\text{пост}},q_{\text{пост}})-\varepsilon_{\text{пост}}^0}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \tag{20.28}$$

Поступательная энергия частицы представляет собой кинетическую энергию этой частицы, то есть:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \tag{20.29}$$

Подставляя выражение (20.29) для $\varepsilon_{пост}$ в (20.28) и учитывая то, что частицы не взаимодействуют друг с другом, получаем формулу (20.30), где V - объём системы:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \tag{20.30}$$

Для того, чтобы найти каждый интеграл в выражении (20.30) воспользуемся известным табличным интегралом.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \tag{20.31}$$

Тогда значение каждого интеграла:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x = (2\pi mkT)^{1/2} \tag{20.32}$$

А поскольку все три интеграла одинаковые, то, используя (20.32), выражение (20.30) приобретает следующее значение:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \tag{20.33}$$

Таким образом, запишем получившееся выражение для поступательной суммы по состояниям системы.

$$Z^*_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N} N!} V^N \tag{20.34}$$

При проделанных расчётах $Z^*_{пост}$ мы считали, что значение импульса может изменяться непрерывно, однако нам известно, что на самом деле оно квантуется. Учтём это, используя квантово-механическое выражение для импульса.

$$p_x^2 = \frac{h^2 n^2}{4L^2} \quad n = (1, \dots, \infty)$$

L представляет собой линейный размер потенциальной ямы (Рис. 20.3), в которой движется частица и для которой в связи с этим решается уравнение Шрёдингера. То есть предполагается, что объём доступный для движения частицы равен L^3.

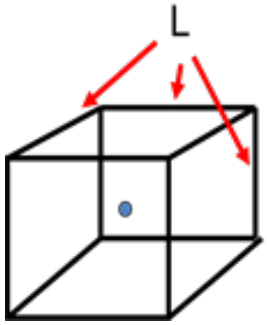


Рис. 20.3 Трёхмерная потенциальная яма с объёмом $\boldsymbol{L^3}$.

Тогда значение квантованной кинетической энергии будет определяться как:

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Так как в таком рассмотрении появляются дискретные энергетические уровни, то мы будем рассчитывать не интеграл, а сумму по состояниям системы.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$Q_{\text{пост}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8mL^2 kT}} \tag{20.35}$$

Можно заметить, что величина $\frac{h^2}{8mL^2k}$ имеет размерность температуры. Её называют характеристической температурой, в нашем случае – характеристической температурой поступательного движения.

$$\theta_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8mL^2k}$$

Для каждого вида энергии будет своё значение характеристической температуры, она характеризует систему уровней, которые получаются в результате решения уравнения Шрёдингера.

Если в нашем рассмотрении поступательного движения принять $L = 1\ см$, то $\theta_{пост}$ будет иметь значение порядка $10^{-8}K$.

Тогда рассмотрим рисунок 20.4, на котором каждый прямоугольник представляет собой отдельное слагаемое суммы (20.35). Можно видеть, что поскольку для поступательного движения $\theta_{пост}$ имеет очень маленькое значение, то переход к каждому следующему слагаемому в сумме (20.35) будет плавным. А это значит, что мы можем перейти от суммы к интегралу (Рис. 20.4 синяя линия).

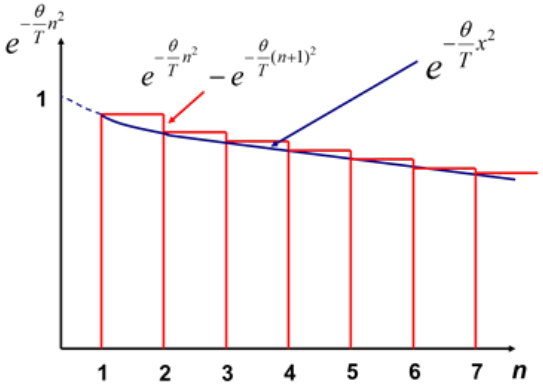


Рис. 20.4 Сравнение расчета поступательной суммы по состояниям (площадь красных прямоугольников) и интеграла по состояниям для поступательного движения (площадь под синей кривой).

Таким образом, выражение для нахождения $Q_{пост}$ по одной из осей приобретает вид:

$$Q_{\text{пост},x} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{пост}}}{T}x^2} dx = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mL^2kT}x^2} dx = \frac{1}{2}\frac{(8\pi mkT)^{1/2}}{h} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} L \tag{20.36}$$

Тогда получаем тот же результат для $Q_{пост}$, что и в классическом случае:

$$Q_{\text{пост}} = Q_x Q_y Q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} L^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \tag{20.37}$$

Значит, и $Z^*_{пост}$ будет иметь тот же вид (20.34).

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рассмотрим рисунок 20.5. На нём представлены значения характеристической температуры и расстояния между энергетическими уровнями для энергии колебательного движения (слева), поступательного движения (в центре) и электронной энергии (справа).

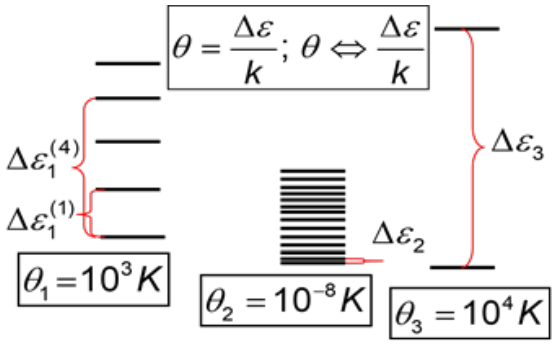


Рис. 20.5 Характеристическая температура и расстояние между энергетическими уровнями для разных видов энергий: колебательной (слева), поступательной (в центре), электронной (справа).

Видно, что переход от суммирования к интегрированию невозможен для колебательной и электронной энергии.

Формула Закура-Тетроде

Используя выражение (20.34), определим вклад поступательного движения в энергию Гельмгольца.

$$F_{\text{пост}} = -kTlnZ^*_{\text{пост}} = -RTln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N!}V\right)$$

Так как N представляет собой большое число (порядка числа Авогадро), то можно воспользоваться формулой Стирлинга:

$$\ln(N!) = NlnN - N = NlnN - Nlne \tag{20.38}$$

Тогда:

$$F_{\text{пост}} = -RTln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot e}{h^3 N}V\right) \tag{20.39}$$

Теперь мы можем рассчитать вклад поступательного движения в энтропию системы:

$$\begin{aligned} S_{\text{пост}} &= -\left(\frac{\delta F_{\text{пост}}}{\delta T}\right)_V = Rln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot e}{h^3 N}V\right) + RT\left(\frac{\delta lnT^{3/2}}{\delta T}\right) = \\ &= Rln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot e}{h^3 N}V\right) + \frac{3}{2}R = Rln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N}V\right) + \frac{5}{2}R \end{aligned} \tag{20.40}$$

Выражение (20.40) для расчёта энтропии поступательного движения называется формулой Закура-Тетроде.

Рассчитаем вклад поступательного движения в изохорную теплоёмкость:

$$c_{V,\text{пост}} = T\left(\frac{\delta S_{\text{пост}}}{\delta T}\right)_V = \frac{3}{2}R \tag{20.41}$$

Получаем замечательный результат, что рассчитанное значение теплоёмкости совпадает с экспериментальным значением теплоёмкости **одноатомного** идеального газа. Для многоатомного газа добавятся помимо поступательной другие составляющие энергии, которые будут вносить дополнительные вклады в значение теплоёмкости, к тому же появится зависимость теплоёмкости от температуры.

Рассчитаем давление:

$$p = -\left(\frac{\delta F_{\text{пост}}}{\delta V}\right)_T = \frac{RT}{V} \tag{20.42}$$

Мы получили уравнение состояние идеального газа!

Проверим, насколько рассчитанное по формуле Закура-Тетроде значение поступательной энтропии S^0_{cm} согласуется с экспериментальными данными $S^0_{m\partial}$ на примере энтропии газообразного магния при температуре 900 K.

$$S^0_{\text{тд}}(Mg, \text{газ}) = \int_0^{900} \frac{\text{c}_p(\text{тв})}{T}\,dT + \Delta S^0_{\text{газ}-\text{тв}} = 170.95\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{К}}$$

$$S^0_{\text{ст}}(Mg, \text{газ}) = Rln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N}V\right) + \frac{5}{2}R = 171.50\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} * \text{К}}$$

Таким образом, получаем прекрасное совпадение в пределах экспериментальной ошибки.

Стоит заметить важный момент: при $T \to 0\,K$ энтропия поступательного движения, рассчитанная по формуле Закура-Тетроде, не стремится к 0, то есть не выполняется третий закон термодинамики. Причиной тому является то, что модель классического идеального газа перестаёт работать при температурах $T < 2\,K$. На практике эта проблема решается следующим образом: при $T < 2\,K$ значения экстраполируются, считая, что выполняется третий закон термодинамики, после чего уже проводятся необходимые расчёты. Формула Закура-Тетроде используется для расчёта любых термодинамических величин в случае одноатомного идеального газа.

Лекция 21. Распределение Максвелла. Распределение Больцмана

В прошлый раз мы установили связь между суммой по состояниям системы Z и суммой по состояниям для отдельной частицы Q. Для системы, состоящей из не взаимодействующих частиц мы посчитали поступательную сумму по состояниям. А также рассчитали термодинамические функции для неё. Формула Закура-Тетроде позволяет рассчитать энтропию для одноатомного идеального газа, у которого есть только поступательная сумма по состояниям. Стоит отметить что Z и Q – безразмерные величины и могут быть посчитаны через сумму или интеграл, это зависит от того для каких видов энергии мы производим расчет. Z для идеального газа можно найти по формуле

$$Z = \frac{Q^N}{N!} \qquad (21.\ 1)$$

Поскольку в данном случае можно разделить систему на независимые частицы. В общем случае это не работает. Если характеристическая температура больше чем T, то нельзя заменить суммирование на интегрирование. Характеристическая температура для поступательного движения равна 10^{-8} К, это означает что мы можем всегда заменить суммирование на интегрирование при расчете поступательной суммы по состояниям. Молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения равна

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V \qquad (21.\ 2)$$

Она уменьшается с увеличением давления при постоянной температуре. Здесь V это объём 1 моль идеального газа. Теплоемкость идеального газа равна

$$c_V = 2kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 lnZ}{\partial T^2}\right)_V.$$

На прошлой лекции мы начали с идеи Больцмана о том, что можно статистическую энтропию посчитать по формуле

$$S_{\text{ст}} = klnW$$

если мы знаем число микросостояний системы. Для того чтобы посчитать микросостояния системы мы ввели понятие фазового пространства (Г или Ω), разделенное и неразделенное на ячейки пространства соответственно. Сформулировали понятие ансамбля Гиббса и выбрали канонический ансамбль Гиббса, в котором плотность вероятности имеет вид

$$\rho(E(p,q)) = \frac{1}{Z}e^{\frac{-E(p,q)}{kT}}$$

В литературе на месте E(p,q) встречается буква H – гамильтониан, обозначение энергии в механике. E(p,q) равна сумме кинетической и потенциальной энергий системы в точке фазового пространства. Гиббс предложил считать энтропию в каноническом ансамбле с помощью формулы

$$S_{\text{ст}} = -k\overline{ln\rho(E(p,q))}.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Отсюда получили выражение для энергии Гельмгольца

$$F - E_0 = -kTlnZ,$$

т.е связали термодинамические функции с суммой по состояниям Z. И можем посчитать энтропию

$$S = klnZ + kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V.$$

Рассчитать Z не так просто, но если система состоит из невзаимодействующих частиц (идеальный газ), то можно использовать формулу (21. 1). Где Q это сумма по состояниям относящаяся к отдельной частице. Сумму по состояниям для частицы можно представить, как произведение сумм по состояниям для различных видов энергии, которые есть у частицы

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{\left(Q_{\text{пост}}Q_{\text{вр}}Q_{\text{кол}}Q_{\text{эл}}\right)^N}{N!} \qquad (21.\ 3)$$

Энергии различных видов движения не зависят друг от друга. Если это предположение нарушено, то формула (21. 1) не работает. Мы научились считать поступательную сумму, дальше будем рассчитывать все остальные. Z и Q можно считать через интегралы как в классическом приближении или считать через суммы по уровням как рекомендует квантовое представление. Поэтому мы ввели представление о характеристической температуре.

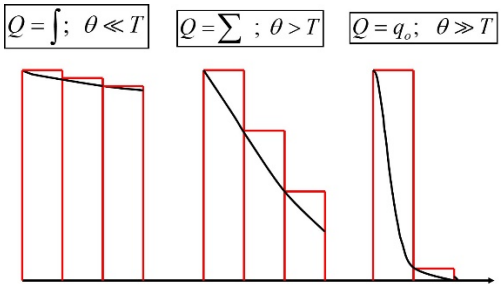


Рис. 21. 1. Разница суммы и интеграла по состоянию в зависимости от характеристической температуры.

На Рис. 21. 1 характеристическая температура сравнивается с той температурой при которой мы собираемся считать сумму по состояниям. θ характеризует разницу между возможными уровнями энергии деленная на константу Больцмана (разница между уровнями может быть как одинаковая, так и разная). Если $\theta < T$, тогда берем интеграл. Если наоборот $\theta > T$, то интеграл брать нельзя, нужно считать сумму. На рисунке черная линия — это интеграл, а красные ступеньки - реальные значения энергии. В случае когда $\theta \ll T$ площадь под черной линией и под красными ступеньками практически одинакова. В варианте когда $\theta > T$ получается большая разница между соседними уровнями и тогда интегралом пользоваться нельзя. Характеристическая температура может быть разной, например, для колебательного движения ≈10000 К, поэтому в случае колебательного движения мы будем брать суммы. Когда $\theta \gg T$

получается настолько большая разница между энергией первого уровня и нулевого уровня, что можно энергией нулевого уровня пренебречь и вся сумма по состояниям равна площади первого красного прямоугольника.

Вклад электронной составляющей в сумму по состояниям

Электронная сумма для частицы (без разницы атом или молекула) равна

$$Q_{эл} = \sum_{i=0}^{n\to\infty} z_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}} = z_0 e^{\frac{-\varepsilon_0}{kT}} + z_1 e^{\frac{-\varepsilon_1}{kT}} + \cdots \quad (21.\,4)$$

Где z_0 - это вырожденность нулевого электронного уровня (основного электронного уровня). Мы не знаем абсолютных значений энергии и поэтому нам нужно считать разницу относительно нулевого уровня, тогда электронная сумма по состояниям равна

$$Q_{эл} = e^{\frac{-\varepsilon_0}{kT}} \left(z_0 + z_1 e^{\frac{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{kT}} + \cdots \right)$$

Посчитаем Q^* (то, что находится в скобке), то есть сумму по состояниям относительно нулевого уровня. Разница между E_1 и E_0 большая (Рис. 21. 1). Значит все слагаемые кроме первого равны 0. Сумма по состояниям для системы в целом равна $Z_{эл} = Q_{эл}^N$, на N! делить не нужно, потому что при подсчете поступательной суммы по состояниям мы уже на него разделили. Энергия Гельмгольца, энтропия и теплоемкость определяются по формулам

$$F_{эл} - N\varepsilon_0 = -kNTlnz_0 \quad (21.\,5)$$

$$S_{эл} = kNlnz_0 \quad 21.\,6$$

$$c_{V,эл} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 0 \quad 21.\,7$$

На прошлой лекции мы посчитали по формуле Закура-Тетроде поступательную энтропию, сравнили ее с той которую можно измерить калориметрически и поняли, что это одна и та же величина, поэтому индекс статистической величины у энтропии можно не ставить. Здесь z_0 очень часто равна единице, тогда энтропия равна 0, кроме того z_0 может принимать значение небольших целых чисел, например, 6. Интеграл дает сильно ошибочный результат, поэтому брать сумму. Из-за того, что характеристическая температура в данном случае ≈10000 К, вклад первого электронного уровня частиц можно не учитывать.

Электронного вклада в теплоемкость нет. Например, у неона есть только поступательная сумма по состояниям и теплоемкость равна $\frac{3}{2}R$, т.е. зависимости от температуры в данном случае нет. Теплоемкость атомарного хлора зависит от температуры и имеет максимум, значение которого больше чем $\frac{3}{2}R$. Это возникает из-за особенностей электронного строения хлора, а именно из-за того, что E_1 близка к E_0 и

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

энергией первого уровня нельзя пренебречь. У хлора характеристическая температура ≈1500 K.

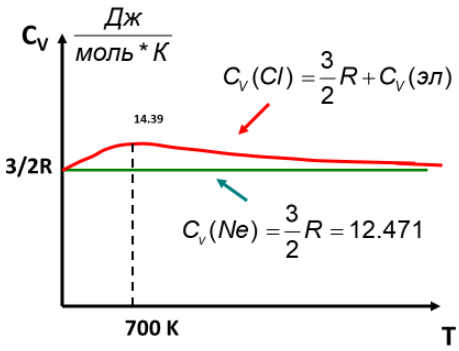


Рис. 21. 2. Зависимость теплоемкости от температуры для атомарного хлора.

Мы научились считать поступательную и электронную сумму по состояниям. Мы поняли, что даже для атома иногда можно наблюдать вклад от электронной суммы, тоже будет и у молекул.

μ – пространство и вывод распределения Максвелла

Теперь вернемся к поступательной сумме, её значение можно найти по формуле *(21. 2)*. Единственный параметр молекулы, который входит в это выражение — это ее масса. V - это объём системы. Это выражение получено для случая, когда частицы не взаимодействуют друг с другом. И сумма по состояниям для канонического ансамбля (для Γ или Ω пространства) подсчитывается по формуле *(21. 1)*. Ведем понятие μ пространства — это фазовое пространство для одной частицы. Каждая точка в этом пространстве это микросостояние частицы. В Γ или Ω пространстве было $6N_A$ измерений, то поскольку в μ пространстве всего одна частица, то будет всего 6 координат (координаты импульса частицы и пространственные координаты частицы в трехмерном пространстве).

$$\Gamma, \Omega \to \mu;\ 6N_A \to 6(\frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3})$$

В Γ или Ω пространстве плотность вероятности равна

$$\rho(p,q) = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E(p,q)}{kT}}$$

Плотность вероятности в μ пространстве определяем аналогичным образом

$$\rho(p,q) = \frac{1}{Q} e^{\frac{-\varepsilon(p,q)}{kT}}$$

Вероятность того, что частица находится в точке μ фазового пространства с шестью переменными p и q можно определить по формуле

$$dw(p,q) = \frac{1}{Q} e^{\frac{-\varepsilon(p,q)}{kT}} \cdot \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рассмотрим частицу, у которой пока нас не волнуют внутренние степени свободы (колебательная, вращательная, электронная). Частица, которая имеет только поступательную сумму по состояниям, т.е. у неё есть только кинетическая энергия в идеальном газе. Тогда плотность вероятности (ρ) и элемент вероятности (dw) такой частицы соответственно равны

$$\rho(p,q) = \frac{h^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}}$$

$$dw(p,q) = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}} \cdot dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z$$

Проинтегрируем выражение по всем координатам. Обращаем внимание, что ничего в двух сомножителях от координат не зависит.

$$\rho(p_x,p_y,p_z) = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}} \times \int dq_x dq_y dq_z$$

Получились плотность вероятности и элемент вероятности в μ пространстве, зависящие только от импульсов единственной частицы.

$$\rho(p_x,p_y,p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}}$$

$$dw(p_x,p_y,p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

Если плотность вероятность умножить на $dp_x dp_y dp_z$, то получится вероятность того, что частица находится в точке фазового пространства с координатами p_x, p_y, p_z или в бесконечно маленьком интервале рядом с этой точкой фазового пространства. Вероятность того, что частица в фазовом пространстве находится в этом месте, означает то, что частица в идеальном газе имеет значение импульса между p_x и p_x+dp_x, p_y и p_y+dp_y, p_z и p_z+dp_z. Мы получили вероятность, зависящую от импульсов. Теперь получим зависимость вероятности от скоростей. Импульс можно определить по формуле

$$p_x = mv_x; dp_x = mdv_x$$

Отсюда преобразовываем выражение для элемента вероятности

$$dw(v_x,v_y,v_z) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \qquad (21.8)$$

Получилась вероятность того, что частица в фазовом пространстве или в обычном трехмерном пространстве имеет координаты скорости v_x, v_y, v_z.

Мы рассматриваем скорость как вектор. Величина скорости — это её модуль, он равен $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Направление определяется значениями проекций на оси. Проекции друг от друга не зависят. Вероятность в формуле *(21. 8)* относится к вектору скорости и зависит от трех координат. Теперь получим выражение, которое будет соответствовать модулю

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

скорости, т.е. заменим три координаты на одну. Чтобы от разных проекций скорости перейти к модулю вектора нужно изменить систему координат, из декартовых перейти в сферические координаты. В полярных координатах у нас три переменных v_x, v_y, v_z, а в сферических (Рис. 21. 1) координатами являются длина вектора v, угол θ между осью Z и вектором v, и когда мы его спроецируем на плоскость v_x, v_y, то тогда угол, который образует проекция с осью X это будет третья переменная ψ.

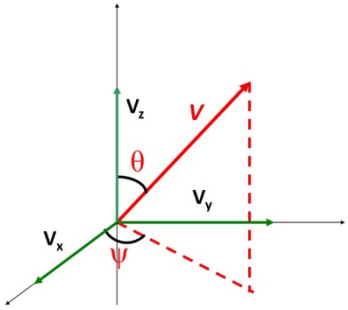


Рис. 21. 3. Переход от декартовых к сферическим системам координат.

Формула перехода из декартовых в сферические координаты

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 dv d\psi sin\theta d\theta$$

Пусть углы будут любые, проинтегрируем по всем возможным значениям ψ и θ, и у нас останется только зависимость от модуля скорости. Угол ψ меняется от 0 до 2π, а угол θ от 0 до π. В итоге мы получили выражение для распределения по модулю скорости

$$dw(v) = \frac{m^3 v^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \times \int_0^{2\pi} d\psi \times \int_0^{\pi} sin\theta d\theta = \frac{4\pi m^3 v^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Это называется распределение Максвелла по скоростям в идеальном газе. Оно будет работать для молекул и для атомов, потому что мы обсуждаем только движение частицы как целого. На Рис. 21. 4 представлена зависимость плотности вероятности от модуля скорости. Заштрихованная область — это вероятность того, что частица в μ пространстве, то есть в идеальном газе имеет модуль скорости от v до v+dv. Эта скорость равна количеству частиц имеющих такой модуль скорости отнесенное к общему количеству частиц.

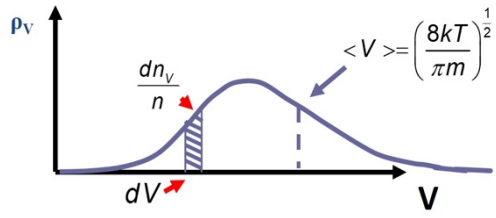


Рис. 21. 4. Распределение Максвелла по скоростям.

Значение плотности вероятности в распределении Максвелла можно определить по формуле

$$\rho(v) = \frac{4\pi m^3 v^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad (21.\ 9)$$

Максвелл вывел распределение из двух простых гипотез. Он предположил, что вероятности частиц в идеальном газе иметь вектор скорости направленный вверх и в противоположную сторону равны $dw(\vec{v}) = dw(\overleftarrow{v})$. Второе предположение: проекция скорости на ось X не зависит от того какая будет проекция на ось Y и на ось Z, т.е. $dw(v_x) \neq f(v_y, v_z)$.

Найдем средний модуль скорости частицы в идеальном газе. В непрерывном случае среднее значение функции f(x) можно вычислить по формуле

$$\overline{f(x)} = \int_X f(x)\rho(x)dx$$

В дискретном случае была бы сумма, которая бы называлась математическим ожиданием. Тогда средний модуль скорости молекул и атомов в идеальном газе равен

$$\bar{v} = \int_0^\infty \frac{4\pi m^3 v^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \left(\frac{4k^2T^2}{2m^2}\right) = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (21.\ 10)$$

Данная формула понадобится в кинетике химических реакций. Поскольку скорость реакции зависит от количества столкновений. Количество столкновений зависит от того насколько быстро двигаются молекулы. Средняя скорость на графике будет не на вершине, а сдвинута в сторону больших скоростей (Рис. 21. 4). Скорость, находящаяся на вершине это наиболее вероятная скорость. Для того чтобы её найти нужно взять производную от плотности вероятности (21. 9) по скорости и приравнять ее нулю. Стоит отметить что на графике кривая асимметрична, и поэтому средняя и наиболее вероятная скорости не совпадают.

Посмотрим, как зависит средняя скорость от массы молекулы и от температуры на примере благородных газов (Рис. 21. 5). Зафиксируем температуру. Молекулы, обладающие большей массой, будут иметь меньшее значение средней скорости. Площадь под всеми кривыми одинаковая, потому что интеграл ρdV равен единице во всех случаях. При увеличении средней скорости распределение по скоростям становится шире. Средние скорости молекул при комнатной температуре до 1000 м/с.

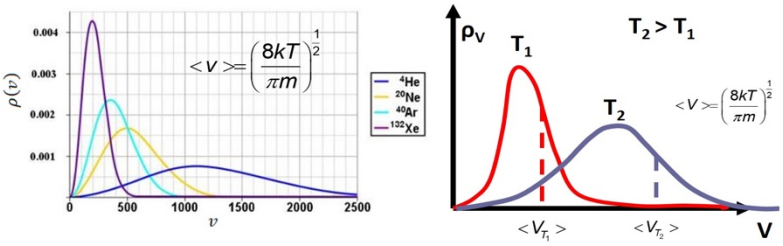


Рис. 21. 5. Зависимость плотности вероятности в распределении Максвелла от масс и от температуры соответственно.

Теперь посмотрим зависимость средней скорости от температуры при фиксированной массе (Рис. 21. 5). Чем больше температура, тем больше средняя скорость частицы. Площадь под красной и площадь под синей кривой равны единице. Поэтому если увеличивать среднюю скорость, то распределение будет более широким.

Распределение Больцмана – распределение по кинетическим энергиям в идеальном газе

Преобразуем ρ. Заменим v на кинетическую энергию

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2};\ d\varepsilon = mvdv;\ dv = \frac{d\varepsilon}{m\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}}$$

ε - это модуль поступательной энергии частицы.

$$dw(\varepsilon) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \frac{2\varepsilon}{m} \frac{d\varepsilon}{m\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}} = \frac{4\pi(2\varepsilon)^{1/2}}{(2\pi kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\varepsilon = \frac{2\varepsilon^{1/2}}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\varepsilon$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon^{1/2}}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (21.\ 11)$$

Получилось распределение частиц по энергиям. Опять несимметричная кривая (Рис. 21. 6) и заштрихованный участок — это вероятность того, что частица имеет кинетическую энергию от величины ε до ε+dε. Никогда не называется точное значение энергии, вероятность определяется попаданием в узкий интервал рядом с точкой. В непрерывном случае вероятность попасть в точку равна нулю.

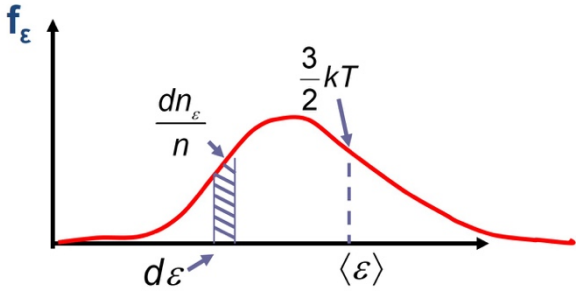


Рис. 21. 6. Распределение Больцмана.

Посчитаем среднюю энергию для одной молекулы, также как мы считали средний модуль скорости.

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \frac{2\varepsilon^{3/2}}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\varepsilon = \frac{2}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} \cdot \frac{3\pi^{1/2}(kT)^{5/2}}{4} = \frac{3kT}{2} \qquad (21.\ 12)$$

Если количество молекул равно числу Авогадро, то есть 1 моль газа, тогда средняя кинетическая энергия частиц в идеальном газе равна $\frac{3}{2}RT$ (линейная зависимость от температуры). На Рис. 21. 6 в максимуме кривой - наиболее вероятная энергия. Средняя энергия сдвинута вправо от максимума. Когда мы вводили понятие

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

канонического ансамбля был такой же график только не для одной частицы, а для системы в целом. На Рис. 21. 7 представлена больцмановская кривая (фиолетовая) и её среднее значение энергии. Среднее значение соответствует распределению

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{Q} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \times \frac{d\mu}{d\varepsilon}; \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{dp_x \dots dq_z}{d\varepsilon} \to \frac{dv}{d\varepsilon} \sim \varepsilon^{1/2}$$

Производная $\frac{d\mu}{d\varepsilon}$ растет с ростом энергии, но экспонента падает гораздо быстрее. Красной линией показана зависимость для канонического ансамбля Гиббса (Рис. 21. 7). Распределение в этом случае очень узкое и симметричное. Среднее значение красной кривой совпадает с наиболее вероятным значением фиолетовой кривой. Аналогичное выражение для распределения в каноническом ансамбле Гиббса

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} \times \frac{d\Omega}{dE}; \frac{d\Omega}{dE} \sim E^{\frac{3}{2}N-1}$$

Производная в каноническом ансамбле зависит от энергии в степени $\frac{3}{2}N - 1$, если N равняется единице, то мы получаем выражение для распределения Больцмана. Когда частиц равно числу Авогадро, то получается сильная зависимость производной от энергии. С ростом энергии она сильно растет. В результате мы получаем острый симметричный пик для распределения по энергии в каноническом ансамбле.

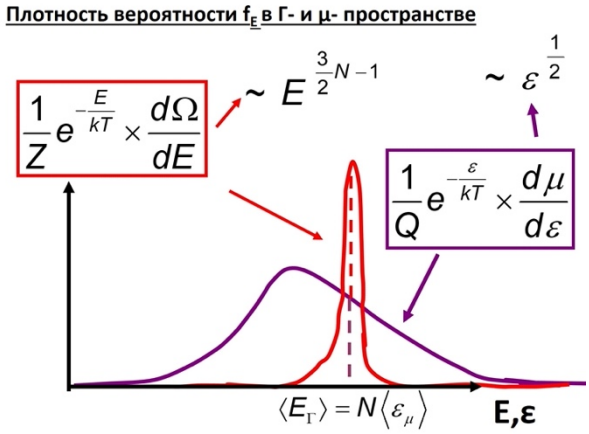


Рис. 21. 7.Распределение в каноническом ансамбле и в μ-пространстве.

Распределения по скоростям в случае одномерного движения

Получим распределение по скорости, если движение может быть только вдоль одной оси.

$$dw(v_x) = \frac{m}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

Операция перехода от декартовых координат к сферическим здесь не нужна. Поскольку направление всего одно и проекций нет. Для этого случая получаем симметричную кривую (Рис. 21. 8). Отрицательных скоростей не бывает, поэтому будем рассматривать распределение от нуля до бесконечности только в положительную

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

сторону. Тогда средняя скорость одномерного движения по Максвеллу или в μ пространстве равна

$$\overline{v_x} = \int_0^{\infty} \frac{m}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x = \frac{m}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot \frac{2kT}{2m} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Эта формула также понадобится в кинетике. Именно эту скорость надо подставить в уравнение чтобы получить скорость химической реакции.

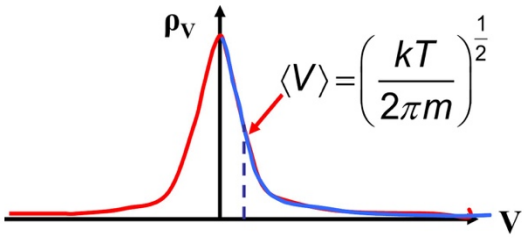


Рис. 21. 8. Распределение в случае одномерного движения.

Определение энергии колебаний и расчет колебательной суммы по состояниям

Вернемся к молекулярным суммам по состояниям Q. Представляем её как произведение поступательной, электронной, колебательной и вращательной *(21. 3)*. Первые две мы научились находить. Теперь рассмотрим, как найти выражение для колебательной суммы по состояниям. В этом случае придется считать сумму и пренебрегать какими-то слагаемыми, которыми мы пренебрегали при расчете электронной суммы нельзя. Поскольку характеристическая колебательная температура ≈500-5000 K. Может быть, что температура интересующей нас системы будет сравнима с характеристической. Энергии колебательных уровней находят из решения квантово-механической задачи о гармоническом осцилляторе.

$$E(v) = hv\left(\frac{1}{2} + \upsilon\right), \upsilon = 0,1,2 \ldots$$

Где v - это частота колебания, а υ - колебательное квантовое число. Энергия нулевого уровня (нулевого колебательного числа) не равна нулю. В случае поступательного движения при нулевом колебательном числе энергия нулевого уровня равна 0. Расстояние между колебательными уровнями всегда одинаково и равно hv. Если у молекулы N - число атомов, то число колебаний равно 3N-6 или 3N-5 (в случае линейной молекулы), поэтому выражений для энергий будет 3N-6 (3N-5) штук и для каждого колебания нужно будет отдельно посчитать сумму по состояниям, и затем их перемножить, потому что разные колебания по нашей модели будут происходить независимо.

Лекция 22. Колебательная и вращательная составляющие

На прошлой лекции мы обсуждали электронную сумму по состояниям и μ пространство. Подсчет электронной суммы по состояниям не ведется через интеграл, только через сумму, причем уже первый уровень лежит очень далеко от нулевого. И в результате молекулярная сумма по состояниям — это просто вырожденность основного уровня (q_0 или z_0). Тогда сумма по состояниям и интеграл по состояниям равны

$$Q^*_{\text{эл}} = z_0;\ Z_{\text{эл}} = {z_0}^N$$

Где N – число частиц в системе. Электронный вклад в энтропию и в теплоемкость соответственно равны

$$S_{\text{эл}} = kNlnz_0;\ c_{V,\text{эл}} = 0$$

Атомарный хлор — это необычный случай, где первый уровень лежит не так далеко от нулевого и его нужно учитывать в сумме

$$Q^*_{\text{эл}}(Cl) = z_0 + z_1 e^{\frac{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{kT}}$$

Соответственно меняется выражение для Z, для энтропии и даже появляется вклад в теплоемкость у атомарного хлора.

Найдем суммы по состояниям для колебательного и вращательного движения. Одна из основных формул, которую мы используем

$$F - E_0 = -kTlnZ$$

Мы работаем с идеальным газом, то есть сумму по состояниям системы считаем по формуле

$$Z = \frac{Q^N}{N!}$$

Где N-число частиц в системе, Q-это молекулярная сумма, то есть сумма для каждого участника системы. Считаем молекулярную сумму по состояниям как произведение поступательной, электронной, колебательной и вращательной сумм по состояниям

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}$$

На прошлых лекциях мы определили поступательную и вращательную суммы по состояниям, сейчас найдем колебательную и вращательную. Возникают проблемы как считать суммы по состояниям: брать интеграл или считать квантовую сумму по состояниям. Данный вопрос мы решаем, рассматривая характеристическую температуру. Она показывает, как далеко друг от друга находятся уровни энергии в системе. В принципе мы всегда должны считать сумму, но в некоторых случаях мы можем переходить к интегралу, когда уровни находятся близко друг от друга, то есть характеристическая температура значительно меньше чем та температура, при которой мы работаем $\theta_{\text{хар}} \ll T$.

Расчет вклада колебательного движения в молекулярную сумму по состояниям

Начнем с колебательной суммы по состояниям. Колебательная характеристическая температура ≈500-5000 К. Это означает, что для колебательного движения нельзя использовать интеграл, будем честно считать сумму. С другой стороны, это не тот случай, который мы видели в электронных сумах по состояниям, когда можно рассматривать только нулевой уровень, а остальные не вносят в сумму никакого вклада. Тут придется честно рассматривать все уровни. Квантово-механическое решение задачи о гармоническом осцилляторе дает формулу, по которой можно определить энергию уровней

$$E = h\nu(1 + \upsilon), \upsilon = 0,1,2,3 \dots$$

Первая особенность этой системы уровней: разница между соседними уровнями всюду одинаковая и равна $h\nu$ (эквидистантные уровни). Вторая особенность: при нулевом квантовом числе энергия нулевого уровня не равна нулю, а имеет значение $\frac{h\nu}{2}$. У молекулы много частот колебаний

$$n_{\text{кол}} = 3N - 6(5)$$

Например, у аммиака (нелинейная молекула) $n_{\text{кол}}(NH_3) = 6$, то есть 6 формул для энергии и для каждого колебания будет своя частота, своя энергия и своя сумма по состояниям. Такие суммы по состояниям нужно перемножить, поскольку все колебания независимы. Во всех возможных степенях свободы одно колебание молекулы независимо от другого. Квантовая сумма может содержать вырожденности уровней (z). Вырожденности всех колебательных уровней в соответствии с решением квантово-механической задачи равны 1.

$$Q = e^{\frac{-h\nu}{2kT}} + e^{\frac{-h\nu(\frac{1}{2}+1)}{kT}} + e^{\frac{-h\nu(\frac{1}{2}+2)}{kT}} + \cdots = e^{\frac{-h\nu}{2kT}}\left(1 + e^{\frac{-h\nu}{kT}} + e^{\frac{-2h\nu}{kT}} + \cdots\right) = e^{\frac{-h\nu}{2kT}}\frac{1 - e^{\frac{-nh\nu}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}$$

За скобку мы вынесли экспоненту, связанную с энергией нулевого уровня. В скобке получилась геометрическая прогрессия. Экспонента в числителе при больших n стремится к нулю. Значит колебательная сумма по состояниям равна

$$Q_{\text{кол}} = e^{\frac{-h\nu}{2kT}}\frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}$$

Возьмем логарифм Q и найдем энергию Гельмгольца для колебательного движения. В данном случае энергия нулевого уровня в квантово-механическом решении получается не равна нулю.

$$lnQ_{\text{кол}} = -\frac{h\nu}{2kT} + ln\frac{1}{1-e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}} \quad (22.\ 1)$$

$$lnZ = NlnQ_{\text{кол}} \quad (22.\ 2)$$

$$F - E_0 = -kTlnZ = N\frac{h\nu}{2} + RTln\left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right) \quad (22.\ 3)$$

Посмотрим на примере двухатомной молекулы как устроены нулевые уровни. На Рис. 22. 1 изображена кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы. Отмеченный уровень называется уровнем нулевых квантовых чисел и именно он считается уровнем энергии при 0 K. Абсолютного положения уровня мы не можем знать, но мы видим, что если для всех остальных видов движения квантово-механическое решение даёт 0, то для колебательной энергии на отрезок $\frac{h\nu}{2}$ этот уровень поднят. Абсолютного положения этого уровня не знаем, но можем посчитать, например, для химической реакции стандартное изменение энтальпии при 0 К

$$\Delta H_0^o = \left(\sum_i \nu_i E_i^0(\text{пр}) - \sum_j \nu_j E_j^0(\text{реаг})\right)$$

$$\Delta H_0^o = \left(\sum_i \nu_i E_i^{0,*}(\text{пр}) - \sum_j \nu_j E_j^{0,*}(\text{реаг})\right) + \left(\sum_i \nu_i E_{\text{кол},i}^0(\text{пр}) - \sum_j \nu_j E_{\text{кол},j}^0(\text{реаг})\right)$$

Иногда интересно посмотреть, как нулевые колебательные уровни влияют на общую энтальпию химических реакций. Если мы хотим работать от нулевого уровня, мы должны перенести влево слагаемое $N\frac{h\nu}{2}$ в формуле *(22. 3)*.

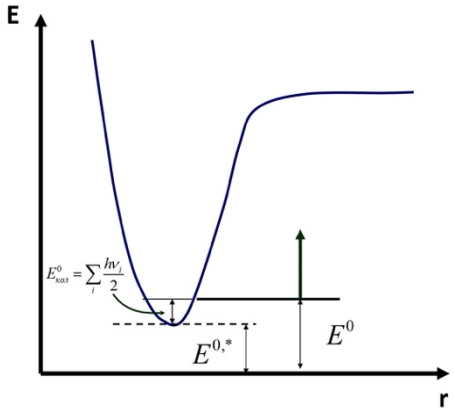


Рис. 22. 1 Нулевой колебательный уровень.

Теперь посчитаем Z и энергию Гельмгольца для колебательного движения.

$$lnZ_{\text{кол}} = Nln\prod_{i=1}^{3n-6} Q_i = -N\sum_{i=1}^{3n-6}\frac{h\nu_i}{2kT} - N\sum_{i=1}^{3n-6} ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)$$

$$F^{*}_{\text{кол}} - E^{0,*} = \frac{RT}{2}\sum_{i=1}^{3n-6}\frac{h\nu_i}{kT} + RT\sum_{i=1}^{3n-6} ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) = E^{0}_{\text{кол}} + RT\sum_{i=1}^{3n-6} ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)$$

Здесь сумма по всем колебаниям, которые есть в молекуле. Если у нас аммиак, то 6 разных колебаний, для которых совершенно одинаково считаются суммы, единственное что меняется это ν_i. Колебательная характеристическая температура равна $\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu_i}{k}$. Чаще всего в случае колебательных сумм по состоянию анализируют выражение для теплоемкости

$$c_{V,\text{кол},i} = 2kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 lnZ}{\partial T^2}\right)_V = R\left(\frac{\theta_{\text{кол},i}}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{кол},i}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{\text{кол},i}}{T}} - 1\right)^2}$$

Если $T \to 0$, то $c_{V,\text{кол},i} \to 0$, а если $T \to \infty$, то $c_{V,\text{кол},i} \to R$. Поступательная теплоемкость от температуры не зависит. Колебательная от температуры зависит достаточно сильно и только на далеком пределе достигает R, где температура должна быть порядка нескольких тысяч градусов. При такой температуре молекулу разорвет на атомы реакцией диссоциации. Если у газа растет теплоемкость — это значит, что она растет за счет колебательного вклада. Теплоемкость равна сумме теплоемкостей для всех колебаний.

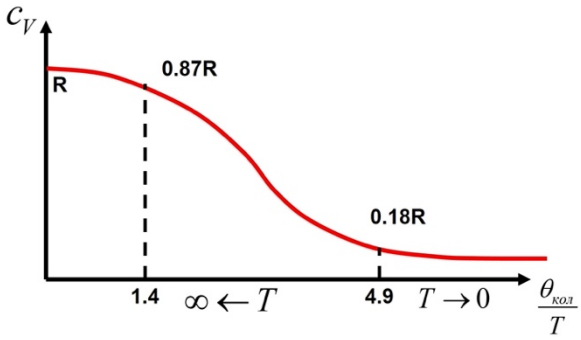


Рис. 22. 2 Вклад в теплоемкость различных колебаний молекулы.

На Рис. 22. 2 проанализирована зависимость теплоемкости от $\frac{\theta_{\text{кол}}}{\text{T}}$ для аммиака при постоянной температуре системы 1000 К. Видно, что при разных колебательных характеристических температурах некоторые частоты вносят большой вклад в теплоемкость ($\theta_{\text{кол}}$=1400 К), а другие практически нулевой вклад (4900 К). И практически никогда ни одна частота не даст предел R. То есть для молекулы в целом колебательная составляющая теплоемкости $c_{V,\text{кол},i} \to \big(3n - 6(5)\big)R, T \to \infty$. Но все известные молекулы раньше диссоциируют и не доживут до высоких температур.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Расчет вклада вращательного движения в молекулярную сумму по состояниям

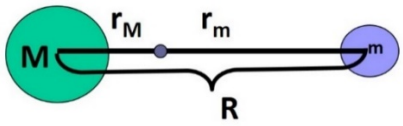


Рис. 22. 3 Двухатомная молекула.

Переходим к вращательной сумме по состояниям. Мы рассматриваем двухатомную молекулу (*Рис. 22. 3*) гетероатомную (H_2) или гомоатомную (HCl). Координаты центра масс рассчитываются из выражений

$$R = r_M + r_m; Mr_M = mr_m$$

Приведенная масса по определнию равна $\mu = \frac{m \times M}{M+m}$. Отсюда момент инерции можно определить по формуле

$$I = Mr_M{}^2 = mr_m{}^2 = \mu R^2$$

Где r^2 для каждого атома это расстояние от центра атома до центра масс молекулы. В классическом случае энергия вращательного движения похожа на кинетическую энергию только вместо линейной скорости – угловая, а вместо массы – момент инерции.

$$\varepsilon = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I} = \frac{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}{2I}$$

Если бы мы пошли по классическому пути мы должны были взять интеграл

$$Q_{\text{вр}} = \int_{\mu} e^{-\frac{M_x^2+M_y^2+M_z^2}{2I\,kT}} dM_x dM_y dM_z$$

Но мы идем квантовым путем и поэтому посчитаем сумму по состояниям для жесткого ротатора. Значение вращательной энергии для уровней

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times J(J+1), J = 0,1,2 \ldots$$

Где J-вращательное квантовое число. В колебательном случае при квантовом числе равном нулю энергия нулю не равнялась. А во вращательном движении при J=0 энергия равна нулю. В колебательной сумме по состояниям все z равнялись единице. Здесь z зависят от квантового числа $z_{\text{вр}} = 2J + 1$.

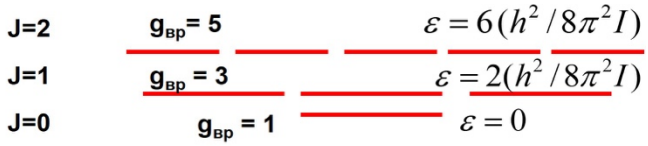


Рис. 22. 4 Структура вращательных энергетических уровней.

На Рис. 22. 4 представлена вырожденность и энергия для уровней с квантовым вращательным числом J=0, 1, 2. Вырожденность на рисунке обозначается буквой g.

Посчитаем сумму по состояниям для вращательного движения простым суммированием

$$Q_{\text{вр}} = \sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) \cdot e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)}$$

Вращательная характеристическая температура равна

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \sim 0.05 - 85K$$

Где I- момент инерции молекулы. Для большинства молекул вращательная характеристическая температура очень маленькая. Но бывают некоторые молекулы, у которых она доходит до 85 К, например, у молекулы водорода. В общем случае можно использовать интеграл, если мы находимся в области таких молекул, у которых вращательная характеристическая температура достаточно маленькая. Тогда вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы равна

$$Q_{\text{вр}} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)} d\big((J+1)J\big) = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\theta_{\text{вр}}}$$

А сумма по состояниям для всей системы равна $Z_{\text{вр}} = {Q_{\text{вр}}}^N$. Теперь посчитаем вращательный вклад в теплоемкость через суммы по состояниям

$$c_{V,\text{вр}} = 2kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 lnZ}{\partial T^2}\right)_V = 2RT\left(\frac{\partial lnQ_{\text{вр}}}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial^2 lnQ_{\text{вр}}}{\partial T^2}\right)_V =$$
$$= 2RT\left(\frac{\partial lnT}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial^2 lnT}{\partial T^2}\right)_V = R$$

Для двухатомной молекулы вклад вращательный суммы по состояниям в теплоемкость равен R и не зависит от температуры. Поступательный вклад равен $\frac{3}{2}R$ и тоже не зависит от температуры, вращательный вклад равен R и также не зависит от температуры, электронная сумма не вносит ничего в теплоемкость, колебательная - сильно зависит от температуры, предельный вклад колебательной (3N-6 (5))R.

Если мы хотим посчитать сумму по состояниям для молекулы водорода в интервале от 0 до 85 К, мы можем посчитать либо через сумму, либо через интеграл, тогда разница между суммой и интегралом равна

$$\sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} J(J+1)} - \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T} y} dy \approx \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}$$

Видно, что чем выше температура, тем меньше будет разница и значит ей можно пренебречь. Однако, когда температура системы достаточно низкая мы должны считать через сумму. Теперь перенесем интеграл в правую сторону и заменим его на $\frac{T}{\theta_{\text{вр}}}$. Если мы взяли интеграл, то ошиблись на величину равную

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\sum_{J=0}^{J=\infty}(2J+1)\cdot e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}J(J+1)} \approx \frac{T}{\theta_{\text{вр}}}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}$$

Поэтому при низких температурах нужно считать через сумму, а при высоких температурах можно через интеграл.

$$\sum_{J=0}^{J=\infty}(2J+1)\cdot e^{-\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}J(J+1)} = 1+3e^{-2\frac{\theta_{\text{вр}}}{T}}+\cdots;\ \theta_{\text{вр}} \gg T$$

В случае, когда $\theta_{\text{вр}} \gg T$, вклад в теплоемкость < R и будет меняться с температурой.

Расчет ядерной суммы по состояниям, случай пара- и орто- водорода

Перейдем к ядерной сумме по состояниям. Ядра атомов, которые находятся в молекулах тоже обладают некоторой энергией, которая связана со спином ядер. Как и в случае электронного движения здесь будет огромная разница между нулевым уровнем энергии и первым уровнем энергии. Поэтому при расчёте суммы по состояниям ограничимся первым слагаемым, то есть нулевым уровнем. Ядерная сумма равна вырожденности основного уровня

$$Q_{\text{яд}} = z_{0,\text{яд}}$$

Произведение вырожденности основного уровня для атомов дает вырожденность для молекулы. Существуют способы расчета ядерной суммы через спин ядра. При любых химических превращениях с ядрами ничего не происходит, и они со своей вырожденностью переходят из реагентов в продукты. Поэтому, когда мы статистически будем подсчитывать изменение теплоемкости, изменение энтропии и любой термодинамической функции, ядерные суммы по состояниям и их вклады в термодинамические функции сократятся. Поэтому обычно $z_{0,\text{яд}}$ не считают. В справочниках даны практические суммы по состояниям — это значит, что ядерная сумма по состояниям в эти суммы не включена.

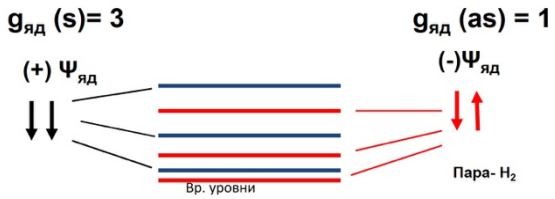


Рис. 22. 5 Ядерные и вращательные суммы по состояниям орто- и пара- водорода.

В случае гомоядерных двухатомных молекул ядерные суммы по состояниям оказывают некоторое влияние на вращательные суммы по состояниям. Рассмотрим это на примере молекулы водорода (Рис. 22. 5). Для гомоядерных молекул существует квантово-механическое ограничение – волновая функция для молекулы H_2 должна быть антисимметричной относительно перестановки атомов, которые в нее входят. Примеры симметричной функции относительно перестановки $\Psi = 4\Psi_A + 4\Psi_B$ и

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

антисимметричной функции $\Psi = 4\Psi_A - 4\Psi_B$. Для гомоядерной молекулы не может быть $\Psi = 4\Psi_A + 2\Psi_B$. Для водорода при перестановке атомов волновая функция должна остаться по величине такой же, но изменить знак. Волновую функцию можно расписать как произведение

$$\Psi^{(-)}(H_2) = \Psi^{(+)}_{\text{пост}}(H_2)\Psi^{(+)}_{\text{эл}}(H_2)\Psi^{(+)}_{\text{кол}}(H_2)\Psi_{\text{вр}}\Psi_{\text{яд}}$$

Поскольку виды движения независимы друг от друга. Для водорода вырожденность основного электронного состояния равна 4. Значит есть четыре уровня с одинаковой энергией. Но эти уровни имеют разную симметрию. Один уровень имеет симметрию (-)$\Psi_{\text{яд}}$ и называется параводородом. А три уровня имеют (+)$\Psi_{\text{яд}}$, то есть симметричную волновую функцию (ортоводород). Параводород совместим с молекулой водорода, у которой симметричная, то есть положительная вращательная функция. Значит в этой молекуле будут заполнены только четные вращательные уровни. А в случае ортоводорода наоборот – нечетные вращательные уровни. То есть в природе существует два типа молекулы водорода.

В случае гетероатомной молекулы при перемещении атомов возникнет новое микросостояние, а в случае гомоатомной молекулы такая перемена к новому микросостоянию не приведет. Таким образом сумма по состояниям для гомоядерной молекулы должна быть в два раза меньше чем для гетероядерной молекулы. То же самое получается и при квантово-механическом рассмотрении.

$$Q_{\text{вр}}(\text{гомояд}) = \frac{T}{2\theta_{\text{вр}}};\ Q_{\text{вр}}(\text{гетероя д}) = \frac{T}{\theta_{\text{вр}}}$$

При высоких температурах вращательная сумма по четным уровням и вращательная сумма по нечетным уровням приблизительно равны. Каждая из них умножается на вырожденность своего ядерного уровня.

$$Q_{\text{яд}}Q_{\text{вр}} = \left(z_{\text{яд}}(-) + z_{\text{яд}}(+)\right)Q_{\text{вр}} = z_{\text{яд}}(-)Q_{\text{вр}}(\text{чт}) + z_{\text{яд}}(+)Q_{\text{вр}}(\text{нчт})$$

$$Q_{\text{вр}} = \frac{1}{4}Q_{\text{вр}}(\text{чт}) + \frac{3}{4}Q_{\text{вр}}(\text{нчт})$$

На Рис. 22. 6 представлена экспериментально полученная теплоемкость водорода, параводорода и ортоводорода. При больших температурах ($T >> \theta_{\text{вр}}$) все три кривые сливаются в одну, поскольку они все будут равны R. При низких температурах нельзя брать интегралы, нужно считать суммы. И получается, что для параводорода мы должны взять сумму только почетным, а для ортоводорода сумму только по нечетным. Для красной линии теплоемкость получается больше, поскольку у неё кроме экспонент в качестве слагаемых присутствует единица. Экспоненты стремятся к нулю при температуре, стремящейся к нулю. Поэтому получается, что теплоемкость пара выше чем теплоемкость орта в этой области. Суммарная теплоемкость похожа на теплоемкость ортоводорода, потому что вырожденность орто-ядерного уровня равна 3, а пара – единица. Следовательно, на суммарной теплоемкости максимум не наблюдается.

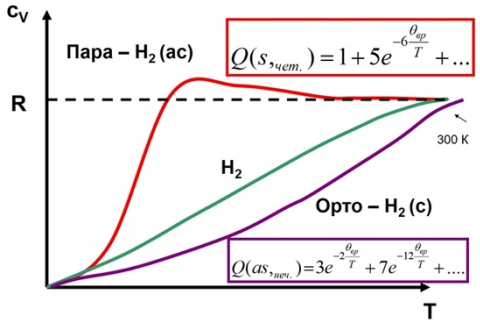


Рис. 22. 6 Теплоемкость орто-водорода, пара-водорода и их смеси.

Вернемся к вращательной сумме по состояниям. Для нелинейной и линейной молекул вращательная сумма по состояниям определяется по формулам

$$Q_{\text{вр,нелин}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_x kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{\left(8\pi^2 I_y kT\right)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 I_z kT)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

$$Q_{\text{вр,лин}} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 IkT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 IkT)^{\frac{1}{2}}}{h} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

Здесь σ-это число симметрий, число преобразований, которые молекулу переводят в саму себя. Для двухатомной гомоядерной молекулы σ=2. У гетероядерной σ=1. В случае нелинейной молекулы мы видим три сомножителя каждый из которых зависит от T в степени ½. Каждый такой сомножитель внесет в теплоемкость ½ и при высоких температурах вращательной теплоемкость не зависит от температуры и равна $\frac{3}{2}R$ для нелинейной молекулы. И равна R для линейной молекулы. Поступательный вклад в теплоемкость всегда равен $\frac{3}{2}R$ и не зависит от температуры.

Внутреннее вращение в молекулах

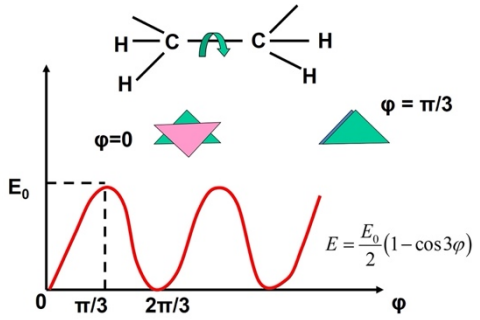


Рис. 22. 7 Внутреннее вращение.

Ранее мы обсуждали вращение молекулы как целого, т.е. вращение жесткого ротатора. Рассмотрим внутреннее вращение в молекуле, например, C_2H_6. Вращение происходит вокруг связи C-C. Появятся разные уровни энергии и новые суммы по состояниям, которые нужно учесть. Задача решается не квантово-механическим расчётом, а оценкой энергии зависимой от угла поворота. Заторможенная конфигурация

будет выгодна по энергии, заслоненная –нет. График зависимости энергии от угла поворота изображен на Рис. 22. 7. Формула зависимости энергии связывает нулевую энергию с косинусом угла поворота. Запишем выражение для суммы по состояниям и проинтегрируем по всем углам поворота

$$Q_{\text{вв}} = \frac{(8\pi I_{\text{вв}} kT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h} \times \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_0}{2kT}(1-cos3\varphi)}\, d\varphi$$

В случае свободного вращения двух групп

$$E_0 = 0;\ \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi;\ Q_{\text{вв}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}(8\pi^2 I_{\text{вв}} kT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h}$$

В случае заторможенного вращения, т.е. E_0 мешает свободному вращения, тогда появляется интеграл, который нужно посчитать.

У нас есть 3 вращательных степени свободы, 3 поступательных степени свободы и 3N-6 (нелинейная молекула) колебательных степеней свободы. В случае, когда добавляется внутреннее вращение в молекуле $N_{\text{кол}} = 3N - 6(5) - N_{\text{вв}}$.

Подведем итоги. Применим все формулы для двухатомной молекулы HCl при T=298 K. Посчитаем энтропию по формуле

$$S_T^o = klnZ + kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V$$

Экспериментальное значение энтропии равно $S^o_{298,\text{эксп}}(HCl) = 186.6\frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}$ По формуле Сакура-Тетроде можно посчитать вклад поступательного движения в энтропию

$$S^o_{298,\text{пост+эл}}(HCl) = Rln\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}V}{h^3 N} + \frac{5}{2}R + Rlnz_0 = 153.5\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

Вращательный вклад в энтропию можно рассчитать по формуле

$$S^o_{298,\text{вр}}(HCl) = Rln\frac{1}{\sigma}\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} + R = 33.1\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

Колебательное движение вносит минимальный вклад в энтропию при комнатной температуре. При увеличении температуры вклад колебательного движения начнет расти.

$$S^o_{298,\text{кол}}(HCl) = Rln\left(\frac{1}{1-e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}\right) + R\left(\frac{\frac{h\nu_i}{kT}e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}{1-e^{\frac{-h\nu_i}{kT}}}\right) = 6.7\times10^{-6}\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

Для расчета термодинамических величин нам потребуются экспериментально определяемые параметры молекулы. В настоящее время их также можно определить с помощью квантово-механических расчетов.

Лекция 23. Расчет констант равновесия. Закон равнораспределения

Ход расчета и формулы для основных термодинамических величин в системе невзаимодействующих частиц

На прошлой лекции мы говорили о колебательных и вращательных суммах по состояниям и о том какой вклад они вносят в термодинамические функции. Мы научились считать все суммы по состояниям, которые нам нужны для расчетов в приближение идеального газа. При температуре 298 К вклад колебательной суммы по состояниям в энтропию и во все остальные термодинамические функции небольшой. Наибольший вклад вносят вращательное и поступательное движения. Также на прошлой лекции мы получили формулу расчета вращательной суммы по состояниям для нелинейной молекулы и для двухатомной молекулы. Для двухатомной молекулы моменты инерции I_x и I_y одинаковые, третьего момента инерции I_z нет. И σ может быть равна либо единице, если молекула гетероатомная как HCl, либо двойке, если молекула гомоатомная как H_2. Вдобавок мы вывели формулу расчета суммы по состояниям для молекулы, имеющей внутреннее вращение.

Вспомним все необходимые формулы. Для идеального газа справедлива формула

$$Z = \frac{Q^N}{N!} \tag{23. 1}$$

Следом за этим возьмем логарифм Z

$$lnZ = Nln\frac{Qe}{N}$$

$$lnN! = NlnN - Nlne$$

Дальше посчитаем производные, которые понадобятся нам для расчетов

$$\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V = N\left(\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 lnZ}{\partial T^2}\right)_V = N\left(\frac{\partial^2 lnQ}{\partial T^2}\right)_V$$

Запишем выражение для энергии Гельмгольца

$$F - E_0 = -kTlnZ = -RTln\frac{Qe}{N} \tag{23. 2}$$

Выражение для энтропии через сумму по состояниям системы и молекулярную сумму по состояниям имеет вид

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = klnZ + kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V = Rln\frac{Qe}{N} + RT\left(\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right)_V$$

Теплоемкость при постоянном объёме определяется по формуле

$$c_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 2kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 lnZ}{\partial T^2}\right)_V = 2RT\left(\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial^2 lnQ}{\partial T^2}\right)_V$$

Запишем выражения для внутренней энергии и для энергии Гиббса

$$U - E_0 = F - E_0 + TS = kT^2\left(\frac{\partial lnZ}{\partial T}\right)_V = RT^2\left(\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right)_V$$

$$G - E_0 = F - E_0 + pV = F - E_0 + RT = -RTln\frac{Qe}{N} + RTlne = -RTln\frac{Q}{N} \qquad (23.\ 3)$$

Все формулы выводятся из предположения о том, что энтропия в каноническом ансамбле равна

$$S = -k\overline{ln\rho} \qquad (23.\ 4)$$

Дальше мы получили выражения для энергии Гельмгольца (23. *2*) и т.д.

Сумма по состояниям Q равна произведению поступательной, вращательной, колебательной, электронной и ядерной

$$Q = Q_{\text{пост}}Q_{\text{вр}}Q_{\text{кол}}Q_{\text{эл}}Q_{\text{яд}}$$

Из приближение идеального газа вытекает формула (23. 1), т.е. все частицы независимы друг от друга. Приближения гармонический осциллятор и жесткий ротатор дают возможность разложить Q на произведение различных молекулярных сумм по состоянию. Энергия одной частицы не зависит от энергии всех остальных. Поступательное движение частицы не зависит от его вращательного, колебательного и т.д.

Расчет безразмерной и рабочей констант равновесия

Рассчитаем константу равновесия через сумму по состояниям для реакции, в которой установилось равновесие.

$$2A + B \rightleftarrows A_2B$$

Все участники реакции идеальные газы, тогда мы можем посчитать суммы по состояниям и термодинамические функции для них.

$$\Delta G_T^o = -RTlnK \qquad (23.\ 5)$$

$$\Delta G_T^o = \mu_{A_2B}^o - 2\mu_A^o - \mu_B^o = \Delta E^o - RTln\frac{Q_{A_2B}}{N} + RTln\frac{Q_A^2}{N^2} + RTln\frac{Q_B}{N}$$

Каждый из химических потенциалов выражаем из формулы (23. 3), потому что правая часть выражения записана для 1 моля, а если это 1 моль чистого газа, то G равно μ. Разница энергией равна изменению внутренней энергии в химической реакции, а оно равно энтальпии реакции при абсолютном нуле

$$\Delta E^o = E_{A_2B}^o - 2E_A^o - E_B^o = \Delta H_0^o$$

Поскольку уровень отсчета – это уровень нулевых квантовых чисел, и он соответствует температуре 0 К. Выразим константу равновесия

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$K = \frac{\frac{Q_{A_2B}}{N}}{\frac{Q_A^2}{N^2}\frac{Q_B}{N}} e^{-\frac{\Delta E^o}{RT}} = \frac{\frac{Q^o_{A_2B,\text{пост}}}{N} Q_{A_2B,\text{эл}} Q_{A_2B,\text{вр}} Q_{A_2B,\text{кол}}}{\frac{Q^{2,o}_{A,\text{пост}}}{N^2} Q^2_{A,\text{эл}} Q^2_{A,\text{вр}} Q^2_{A,\text{кол}} \frac{Q^o_{B,\text{пост}}}{N} Q_{B,\text{эл}} Q_{B,\text{вр}} Q_{B,\text{кол}}} \frac{Q_{A_2B,\text{яд}}}{Q^2_{A,\text{яд}} Q_{B,\text{яд}}} e^{-\frac{\Delta E^o}{RT}} \quad (23.\ 6)$$

Ядерные суммы по состояниям равны произведению вырожденности основных электронных уровней для атомов. Атомы в химических реакциях не изменяются, значит значение ядерных сумм перейдут из продуктов в реагенты. Химически все поменяется, а на уровне ядер ничего не произойдет, поэтому можно сократить ядерные суммы. Обычно не считают ядерные суммы по состоянию и когда их не учитывают, то все термодинамические функции называют практическими. Все остальные суммы по состояниям считаются по формулам и можно получить абсолютное значение константы. Чтобы учесть в формуле (23. 5) стандартное значение энергии Гиббса мы должны посчитать поступательную сумму по состояниям при давлении 1 бар.

$$Q^o_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{RT}{p = 1\text{бар}}$$

В итоге мы получили безразмерную термодинамическую константу равновесия. Посчитаем ещё одну константу K_c – размерная константа равновесия, выраженная через концентрации. Если мы в формулу (23. 6) подставим

$$Q^o_{C,\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

То получим константу K_c

$$K_C = \frac{\frac{Q^o_{C,A_2B,\text{пост}}}{N} Q_{A_2B,\text{эл}} Q_{A_2B,\text{вр}} Q_{A_2B,\text{кол}}}{\frac{Q^{2,o}_{C,A,\text{пост}}}{N^2} Q^2_{A,\text{эл}} Q^2_{A,\text{вр}} Q^2_{A,\text{кол}} \frac{Q^o_{C,B,\text{пост}}}{N} Q_{B,\text{эл}} Q_{B,\text{вр}} Q_{B,\text{кол}}} e^{-\frac{\Delta E^o}{RT}}$$

Во второй части курса будет изложена теория химической кинетики (теория переходного состояния) и там формула (23. 6) сыграет решающую роль. Речь пойдет о частице переходного состояния - активированном комплексе. Его нельзя зарегистрировать никаким методом, нельзя измерить его концентрацию, нельзя экспериментально определить константу. Можно только посчитать, поскольку возможен расчет суммы по состояниям для активированного комплекса.

Энтальпию ΔH^o_0 статистически посчитать нельзя, если ее нет, то расчета константы тоже нет. При нуле градусов ее не измерить, но можно получить её при более высокой температуре, а потом по закону Кирхгофа пересчитать к 0 К. В настоящий момент все параметры, приведенные в Таблица 23. 1 можно найти квантово-механическим расчётом. Но квантово-механическим расчетом можно посчитать только в приближении гармонический осциллятор и жесткий ротатор. Это довольно хорошее приближение, но оно неабсолютное. Гармонический осциллятор — это только гармонические колебания в молекулах, но в природе еще бывает ангармонизм. Затем появляется, например, влияние вращательных уровней на колебательные – это тоже

нарушение приближения гармонический осциллятор, жесткий ротатор. Очень распространенная вещь — это внутреннее вращение. Мы обсуждали только квазитвердые молекулы, то есть внутренние вращения, которые рассматривали для этана в прошлый раз здесь не учтены.

Таблица 23. 1. Экспериментальные данные, которые нужны для расчета константы равновесия

Параметр	Метод расчета/определения параметра	Сумма по состояниям, для определения которой нужен параметр
Молекулярная масса	Химический анализ, масс-спектрометрия	Поступательная
Структура, число симметрии, момент инерции	Электронография, РСА	Вращательная
Частоты колебаний	ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия	Колебательная
Вырожденность основного электронного состояния	Расчет, УФ-спектроскопия	Электронная
Энтальпия ΔH_0^o	Калориметрия, закон Кирхгофа, расчет	—

Какую подставлять массу для расчета поступательной суммы по состояниям для молекулы Cl_2? В данном случае нужно брать природное изотопное распределение и отдельно считать значения для молекулы Cl_2 (35-35), отдельно для Cl_2 (37-37) и для Cl_2 (37-35). Частоты колебания будут неодинаковые при изменении изотопного состава. Полученные значения нужно будет сложить с учетом природного изотопного распределения. Также нужно учесть смешение изотопов, т.е. смесь изотопов считается идеальным раствором, состоящим из изотопов. Появляется дополнительная энтропия - энтропия идеального смешения. Поскольку изотопное распределение при химических реакциях не меняется, ядерные суммы по состояниям сократятся. И при расчете практических сумм по состояниям энтропия смешения изотопов также сократится, поскольку она одинакова для реагентов и продуктов.

Рассмотрим равновесие

$$H_2(\text{пара}) \rightleftarrows H_2(\text{орто})$$

У молекул разные ядра и разные вырожденности состояний. Тогда в равновесии нельзя сократить ядерные суммы по состояниям. Поступательная, колебательная и вращательная суммы по состояниям у пара- и ортоводорода будут одинаковые.

$$\frac{p(H_2, \text{пара}-)}{p(H_2, \text{орто}-)} = \frac{z_{o,\text{яд}}(\text{пара}-)}{z_{o,\text{яд}}(\text{орто}-)} \times \frac{Q_{\text{вр}}(H_2, \text{чет})}{Q_{\text{вр}}(H_2, \text{нечет})} \simeq \frac{1}{3} \qquad (23.\ 7)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

В природе отношение пара- к ортоводороду, т.е. константа равновесия равна отношению ядерных сумм по состояниям. Энтальпия для этого перехода приблизительно равна нулю. Формула (23. 7) возможна только тогда, когда вращательные суммы по состояниям будут одинаковые. Такое возможно только при высокой температуре. При низких температурах они не равны. Сумма по состояниям для четных вращательных уровней при T→0 стремится к единице. А у нечетных сумма стремится к нулю. То есть по константе равновесия в природе при низких температурах весь ортоводород должен перейти в пара-водород. Но этого не происходит. И при низких, и при высоких температурах отношение пара- к ортоводороду ≈⅓. Поскольку при низких температурах между ними не может установиться полное равновесие. Это пример того как ядерные суммы по состояниям могут повлиять на константу равновесия.

Обратим внимание, что теплоемкости для поступательного и вращательного движения равны

$$c_{V,\text{пост}} \to \frac{3}{2}R$$

$$c_{V,\text{вр}}(\text{лин}) \to \frac{2}{2}R;\ \ c_{V,\text{вр}}(\text{нелин}) \to \frac{3}{2}R;$$

Видно, что есть некая закономерность. Посмотрим, как считаются поступательные и вращательные суммы по состояниям и как потом из них получить теплоемкости. При подсчете поступательной суммы по состояниям получаются три экспоненты - три проекции импульса на оси X, Y и Z, все три интеграла одинаковые.

$$Q_{\text{пост}} = \frac{V}{h^3} \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \left(\frac{V^{1/3}}{h} \times (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}\right)^3$$

Если мы возьмем логарифм от $Q_{\text{пост}}$ и потом его будем дифференцировать, у нас все кроме логарифма температуры обратиться в ноль, и в результате получится теплоемкость равная $\frac{3}{2}R$, тогда на каждый интеграл придется по $\frac{1}{2}R$. В поступательном движении три степени свободы – проекции импульса на ось X, Y и Z и на каждую степень свободы в теплоемкости приходится $\frac{1}{2}R$. То же самое для вращательной суммы по состояниям

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_x^2}{2I_x kT}} dp_x \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_y^2}{2I_y kT}} dp_y \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_z^2}{2I_z kT}} dp_z$$

$$= \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_x kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{\left(8\pi^2 I_y kT\right)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 I_z kT)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

Ранее мы работали из квантово-механического приближения, данная формула записана из классической термодинамики. Энергия поступательного движения в классической термодинамике равна

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$E_{\text{пост}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad (23.\ 8)$$

А энергия вращательного движения равна

$$E_{\text{вр}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I} \quad (23.\ 9)$$

Получились похожие выражения только вместо массы стоит момент инерции, а вместо скорости – угловая скорость. Момент инерции здесь аналог массы, а момент углового движения — импульса для поступательного движения. Как и в поступательном движении во вращательном получается три одинаковых интеграла и три степени свободы вращательного движения у нелинейной молекулы. И на каждую степень свободы приходится $\frac{1}{2}R$. В сумме получается $\frac{3}{2}R$. Это называется законом равнораспределения.

Закон равнораспределения и общий ход зависимости теплоемкости от температуры для идеальных газов

Закон равнораспределения вытекает из того, что закон распределения по уровням энергии всюду одинаковый. Всегда каноническое распределение, то есть плотность вероятности равняется

$$\rho(p,q) = \frac{1}{Q}e^{-\frac{E}{kT}}$$

Также энергии для поступательного (23. 8) и вращательного (23. 9) движений выглядят одинаково, т.е. энергия имеет вид

$$E = \alpha p^2; E = \beta M^2$$

Получается, что когда мы будем интегрировать, считая сумму по состояниям для вращательного или поступательного движений, у нас появится табличный интеграл, который равен

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha p^2} dp = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} : c_V \to \frac{1}{2}R$$

Температура попадет в числитель и это приведет к тому, что теплоемкость на каждую степень свободы будет равна $\frac{1}{2}R$. Закон равнораспределения будет работать только тогда, когда вместо квантовых сумм считаем интегралы. Такой переход возможен, когда характеристическая температура для данного вида движения значительно меньше чем та температура, при которой мы считаем суммы по состояниям. Другими словами, при этой температуре уровни энергии системы находятся так близко друг к другу, что мы можем забыть о квантовом приближении и перейти к обычному представлению о том, что энергия меняется непрерывно и вместо суммы можем считать интеграл.

Закон равнораспределения будет выполняться для поступательного движения и часто для вращательного движения. Но не будет выполняться для колебательного и электронного движений. На Рис. 23. 1 изображена зависимость теплоемкости для колебательного движения. Для разных частот в молекуле мы видим различные значения теплоемкости. В данном случае теплоемкость непостоянная величина, она зависит от температуры и закон равнораспределения не выполняется. И только при очень высокой температуре (если молекула не продиссоциирует) можно будет интегрировать и на пределе получится на каждое колебание по R. Энергия колебания состоит из двух слагаемых: кинетической энергии движения шарика и потенциальной энергии, которая запасается в сжатой пружине

$$E_{\text{кол}} = \alpha p^2 + \gamma q^2$$

И на каждое слагаемое придется интеграл по $\frac{1}{2}R$. И в результате для колебательной суммы по состоянию на пределе получится R.

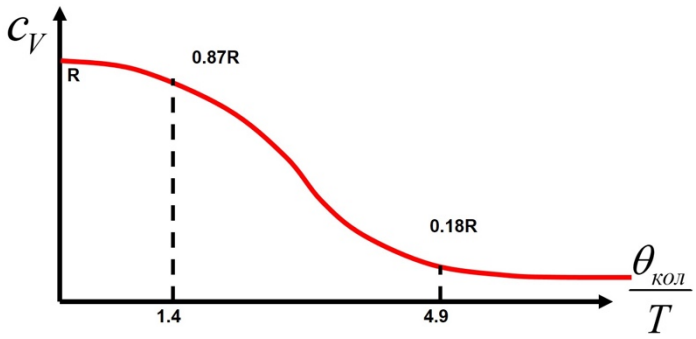


Рис. 23. 1 Вклад в теплоемкость различных колебаний молекулы.

Ещё один пример, когда закон равнораспределения не выполняется (Рис. 23. 2). У водорода по сравнению с другими молекулами высокая характеристическая вращательная температура ≈80 К. При комнатной температуре теплоемкость становится равной R и дальше от температуры не зависит. При меньших температурах зависимость наблюдается, поскольку в данном диапазоне нельзя интегрировать, а нужно считать через суммы. И при подсчете через суммы будут получаться значения теплоемкости меньше чем R и зависящие от температуры. Молекула линейная значит вращательная теплоемкость в сумме равна R.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

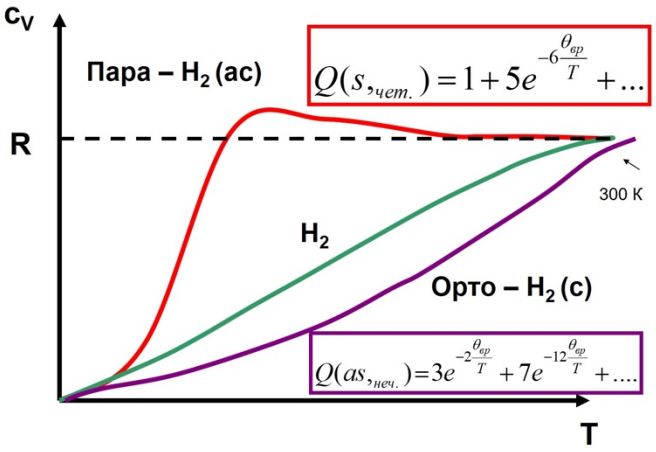


Рис. 23. 2 Теплоемкость орто-водорода, пара-водорода и их смеси при низких температурах.

Приближение состоит в том, что все поступательные степени свободы (их ровно 3) по оси X, по оси Y и по оси Z дают вклад $\frac{1}{2}R$ в теплоемкость и все вращательные степени свободы (у линейной молекулы 2, у нелинейной 3) тоже дают по $\frac{1}{2}R$. Закон равнораспределения всегда выполняется для поступательных степеней свободы, почти всегда кроме особых случаев для вращательной и никогда для колебательный, электронной.

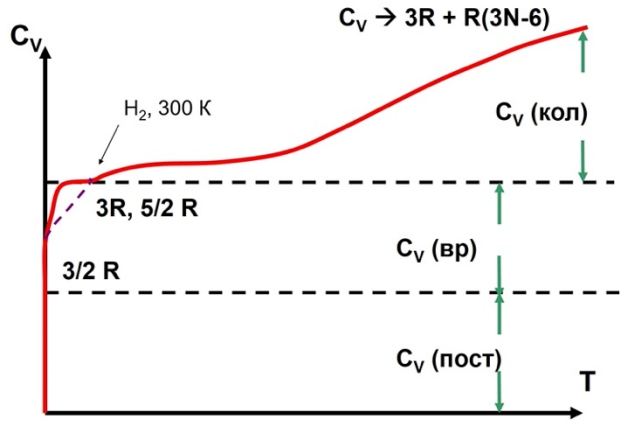


Рис. 23. 3 Типичная зависимость теплоемкости от температуры.

Тогда общая зависимость теплоемкости от температуры для газов показана на Рис. 23. 3. При 0 К теплоемкость идеального газа уже равна $\frac{3}{2}R$, потому что уже поступательная характеристическая температура уже меньше чем температура эксперимента, следовательно уже нужно интегрировать. При нагревании примерно до 10 К мы выходим на величину 3R, это значит что мы уже достигли вращательной характеристической температуры и можно интегрировать и считать суммы по состояниям и теплоемкости для вращательного движения. Для некоторых особых случаев вроде водорода (пунктирная линия) характеристическая вращательная

температура равна не 10 К, а 50-80 К. Постоянный рост теплоемкости при температурах выше комнатной это вклад колебательного движения в теплоемкость. Теплоемкость всех газовых молекул достигает величины 3R примерно при комнатной температуре, а дальше идет монотонной рост теплоемкости, т.е. не выполняется закон равнораспределения для колебательных сумм по состоянию. И может быть теплоемкость достигнет величины 3R+R(3N-6), т. е. на каждом колебании будет теплоемкость R. Но этого никогда не случится, потому что при температуре 5000-6000 К молекулы диссоциируют.

Обобщение пройденного материала статистической термодинамике

Главное – это возможность перехода от квантовых представлений к классическим. Это можно сделать тогда, когда уровни лежат достаточно близко друг другу по сравнению с той температурой, которая есть в нашей системе.

Попробуем вспомнить все то, что мы обсуждали некоторое количество лекций. В изолированной системе в самопроизвольном процессе число микросостояний растет. Рост количества микросостояний — это фактически увеличение энтропии в самопроизвольном процессе по формуле Больцмана

$$S = klnW$$

Плотность вероятности не зависит от времени, если выполняется соотношение

$$\rho(p,q) = \rho(E(p,q))$$

Если в точке одинаковые энергии — это значит, что там будут и одинаковые плотности вероятности. Плотность вероятности зависит от координат фазового пространства, но две точки в фазовом пространстве с разными координатами будут иметь одинаковую плотность вероятности, если энергия отвечающий этим точкам одинакова. Энергетический слой — это множество точек в фазовом пространстве с одинаковой энергией и во всех этих точках будет одинаковая плотность вероятности. Это свойство пространства Гиббса.

Ансамбль систем – это множество точек в фазовом пространстве с заданной плотностью вероятности. Канонический ансамбль отличается от микроканонического выражением для плотности вероятности. И тот, и другой это множество точек. Энтропия в каноническом ансамбле определяется по формуле (23. 4). Сумма по состояниям системы Z безразмерна. Наш мир квантовый, поэтому Q нужно всегда считать через сумму и заменять её на интеграл можно только тогда, когда имеется очень низкая характеристическая температура. Самая низкая характеристическая температура в поступательном движении. Самая высокая в электронном, дальше в колебательном и вращательном. Максимальная теплоемкость идеального газа CO равна $\frac{7}{2}R$. Поступательное движение дает вклад $\frac{3}{2}R$, вращательное R, и есть одно колебание, значит вклад колебательного R. Закон равнораспределения: на одну степень свободы

приходится средняя энергия $\frac{1}{2}RT$. Если теплоемкость постоянна и не зависит от температуры, то энергия равняется интегралу

$$U - E_0 = \int c_V \, dT = \frac{1}{2}RT$$

Для статистического расчета константы равновесия нужно знать стандартные суммы по состояниям продуктов и реагентов и энтальпию реакции при Т=0 К.

Теплоемкость атомного кристалла

Определим, как посчитать суммы по состояниям для атомного кристалла. В каждом узле решетки сидит атом металла. Вращательного, поступательного, колебательного движений не будет. Эйнштейн предложил вместо поступательного движения рассматривать энергию колебания атомов в узлах решетки. Это не колебание атомов в молекуле, о котором мы говорили в идеальном газе. А колебательную сумму по состояниям будем считать также, как мы считали в идеальном газе. На каждый атом будет 3 таких колебания по оси X, по оси Y, по оси Z в трехмерном пространстве. Частоты колебаний все одинаковые для всех атомов по всем осям. Это называется модель Эйнштейна для атомного кристалла. Формулу для расчета возьмем из идеального газа, а колебаний будет 3N штук.

$$Z = \prod_{3N} Q_i = Q^{3N}$$

$$Q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

Все частоты одинаковые, в результате выражение для теплоемкости атомного кристалла

$$c_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}\right)$$

Отсюда $c_V \to 0$ при $T \to 0$. А при $T \to \infty$ теплоемкость $c_V \to 3R$ это называется экспериментальный закон Дюлонга-Пти.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 24. Теплоёмкость

На прошлой лекции мы рассмотрели закон равнораспределения, согласно которому на одну степень свободы поступательного и вращательного движений приходится средняя энергия $\frac{1}{2}RT$. Тогда можно сказать, что вклад одной степени свободы данных видов движения в теплоёмкость составляет $\frac{1}{2}R$.

Важно понимать, что этот закон применим только для поступательных и вращательных степеней свободы (причём для вращательных при температурах $T > 100\ K$) и абсолютно неприменим к колебательным степеням свободы. Основная мысль заключается в том, что, если уровни энергии расположены достаточно далеко друг от друга, то мы не можем перейти от расчёта суммы по состояниям системы к расчёту интеграла по состояниям, и закон равнораспределения не выполняется. Таким образом, необходимо провести сравнению между характеристической температурой θ конкретного вида движения, которая связана с разницей $\Delta\varepsilon$ между энергетическими уровнями посредством выражения (24.1), и температурой, при которой проводится расчёт.

$$\theta = \frac{\Delta\varepsilon}{k}, \quad \text{где } k - \text{константа Больцмана} \tag{24.1}$$

Тогда условие применимости закона равнораспределения следующее:

$$\theta \ll T \tag{24.2}$$

На прошлой лекции мы также получили статистическое выражение для расчёта константы равновесия любой газовой реакции. Рассмотрим, для примера, обратимую реакцию вида:

$$2A + B \rightleftarrows A_2B$$

Тогда константу равновесия этой реакции с учётом стехиометрических коэффициентов можно рассчитать следующим образом:

$$K = \frac{\frac{Q_{A_2B}}{N}}{\frac{Q_B}{N}\frac{Q_A^2}{N^2}} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} = \frac{\frac{Q_{A_2B,\text{пост}}}{N} Q_{A_2B,\text{вр}} Q_{A_2B,\text{кол}} Q_{A_2B,\text{эл}}}{\frac{Q_{B,\text{пост}}}{N} Q_{B,\text{вр}} Q_{B,\text{кол}} Q_{B,\text{эл}} \frac{Q_{A,\text{пост}}^2}{N^2} Q_{A,\text{вр}}^2 Q_{A,\text{кол}}^2 Q_{A,\text{эл}}^2} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} \tag{24.3}$$

Поскольку в основе этой формулы лежит соотношение (24.4), необходимо обеспечить стандартизацию.

$$\Delta G_T^0 = -RTlnK \tag{24.4}$$

Вспомним, что $Q_{пост}$ можно рассчитать как:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \tag{24.5}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Тогда, для того чтобы стандартизировать сумму по состояниям реагентов и продуктов, а значит и константу равновесия, выразим объём в выражении (24.5) в виде $V = \frac{RT}{p}$ и примем $p = p^0 = 1$ *бар*.

На данный момент основной проблемой статистического расчёта констант равновесия реакции является определение (расчёт) значения величины стандартной энтальпии реакции при $T = 0\ K$. В настоящее время существует квантовомеханический метод расчёта этой величины, но он применим далеко не для всех реакций.

Формула (24.3) позволяет рассчитывать константу равновесия как в случае идеальных газов, так и реальных газов A, B, A_2B. При этом важно понимать, что, несмотря на одинаковое значение константы, закон действующих масс будет выглядеть по-разному:

- Для идеальных газов $K = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \cdot \left(\frac{p_A^2 p_B}{p_{A_2B}}\right)^0$;
- Для реальных газов $K = \frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \cdot \left(\frac{f_A^2 f_B}{f_{A_2B}}\right)^0$, где f – фугитивность.

Теория теплоёмкости Эйнштейна

На прошлой лекции мы начали говорить о статистических расчётах в атомных кристаллах. Как и для идеального газа, первоочередной задачей является расчёт интеграла (суммы) по состояниям системы. В случае идеального газа интеграл по состояниям системы рассчитывался с помощью выражения:

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{пост}} * Q_{\text{вр}} * Q_{\text{кол}} * Q_{\text{эл}})^N}{N!} \quad (24.6)$$

У атомного кристалла отсутствуют внутримолекулярные колебания и вращательное движение. Атомы в кристалле находятся в узлах кристаллической решётки и формально не совершают поступательного движения. Но при этом они не являются неподвижными. В связи с этим Эйнштейн предложил заменить поступательную сумму по состояниям $Q_{пост}$ колебательной суммой по состояниям $Q_{кол}$. То есть реальное движение атомов в узлах кристаллической решётки – колебательное.

На прошлых лекциях мы получили выражение для расчёта колебательной суммы по состояниям. Тогда с учётом вышесказанного справедливо выражение (24.7), где ν - частота колебания.

$$Q_{\text{пост}} \equiv Q_{\text{кол}} = \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\right) \quad (24.7)$$

Поскольку каждый атом обладает тремя степенями свободы, то число колебаний для системы из N атомов составляет $3N$.

Отметим, что в случае атомного кристалла при подсчёте суммы по состояниям системы Z не потребуется деление на $N!$. Вспомним, что деление на $N!$ вводится при рассмотрении идеального газа для того, чтобы избежать завышения количества

микросостояний системы. Неправильное число микросостояний получается вследствие того, что смена номеров (индексов) двух частиц приводит к образованию новой точки в фазовом пространстве, но физически нового микросостояния при этом не возникает. В отличие от идеального газа атомы в атомном кристалле “привязаны к своим соседям”, и поэтому смена индексов частиц приводит к возникновению нового микросостояния, а значит не происходит завышения количества микросостояний и нет необходимости делить на общее число перестановок, то есть на $N!$.

Для расчёта суммы по состояниям нам осталось ответить на вопрос, с какой частотой колеблются атомы в узлах решётки. Согласно теории Эйнштейна все $3N$ частот одинаковы.

Таким образом, учитывая выше сказанное, согласно теории Эйнштейна, выражение для расчёта суммы по состояниям атомного кристалла следующее:

$$Z = \prod_{i}^{3N} Q_i = Q^{3N} = \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)^{3N} \tag{24.8}$$

Известно, что энергия колебаний при $T = 0\ K$ не равняется нулю, а составляет $E^0_{кол} = \frac{h\nu}{2}$. При использовании формулы (24.8) важно понимать, что отсчёт в данном случае осуществляется именно относительно энергии нулевого колебательного уровня $E^0_{кол}$.

При этом можно проводить расчёт и относительно $E_{кол} = 0$, используя формулу (24.9). Однако при расчёте термодинамических функций, в частности изохорной теплоёмкости, выражения (24.8) и (24.9) будут приводить к одинаковым результатам.

$$Z^* = \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)^{3N} \tag{24.9}$$

Таким образом, согласно теории Эйнштейна, расчёт теплоёмкости атомного кристалла можно провести с помощью выражения, полученного нами на одной из прошлых лекций, для вклада одной степени свободы колебательного движения в молекуле в общую теплоёмкость. Но, учитывая, что атом в кристалле имеет 3 степени свободы, для расчёта молярной теплоёмкости получаем следующее равенство:

$$c_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \right) \tag{24.10}$$

При расчёте значения теплоёмкости на одну частицу R заменяется на k.

Что же даёт теория Эйнштейна? Заметим, что:

- $c_V \to 3R$ при $T \to \infty$. Такая асимптотика отражает экспериментально наблюдаемое поведение реальных систем и называется законом Дюлонга-Пти. При этом,

поскольку в данном случае $T \gg \theta_{кол}$, то выполняется закон равнораспределения для колебательного движения (в отличие от молекул): каждая степень свободы вносит вклад в общую теплоёмкость атомного кристалла равный R.

- $c_V \to 0$ при $T \to 0\ K$, следовательно, выполняется третий закон термодинамики.

Но в интервале от $0\ K$ до больших значений температуры модель Эйнштейна работает плохо, то есть не согласуется с экспериментальными данными. К тому же появляется вопрос о том, какое значение частоты использовать в расчетах. В данной модели изначально она неизвестна. Её определение предполагалось проводить так называемым обратным расчётом: измеряется теплоёмкость в некотором интервале температур, используя выражение (24.10), находится значение частоты, которое используется в дальнейшем для оценки теплоёмкости в другом температурном интервале. Но на практике такой подход практически никогда не даёт правильных результатов, и модель Эйнштейна не применяется для расчётов.

Теория теплоёмкости Дебая

Дебай сохранил основные мысли Эйнштейна, но внёс важнейшее добавление: частота колебаний ν не является постоянной величиной, а изменяется непрерывно в интервале $0 \leq \nu \leq \nu_{max}$. Благодаря этому, все $3N$ колебаний могут иметь различные значения частот, то есть быть разными.

В модели Дебая вводится функция распределения по частоте $q(\nu)$. Тогда доля атомов, имеющих частоту колебаний от ν до $\nu + d\nu$, определяется выражением:

$$dn(\nu) = q(\nu)d\nu \tag{24.11}$$

При этом:

$$\int_0^{\nu_{max}} q(\nu)d\nu = 3N \tag{24.12}$$

Также Дебай ввёл способ расчёта максимальной частоты колебаний в конкретном кристалле. Запишем формулу для расчёта характеристической температуры $\theta_{Дебая}$.

$$\theta_{\text{Дебая}} = \frac{h\nu_{max}}{k} \tag{24.13}$$

Дебай показал, что ν_{max} связана с механическими свойствами кристалла посредством выражения (24.14), где N - число атомов в кристалле, V – молярный объём кристалла, $c_{звука}$ – скорость распространения звука в данном кристалле.

$$\nu_{max} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} c_{\text{звука}} \tag{24.14}$$

Тогда:

$$\theta_{\text{Дебая}} = \frac{h}{k}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} c_{\text{звука}} \tag{24.15}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Таким образом, в модель Дебая позволяет рассчитать интеграл по состояниям системы без экспериментального измерения теплоёмкости. Натуральный логарифм Z согласно (24.8) определяется как:

$$lnZ = 3N \cdot ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)$$

Тогда, используя введённую ранее функцию распределения по частоте $q(\nu)$, получаем выражение для расчёта среднего значения lnZ:

$$\overline{lnZ} = 3N \int_0^{\nu_{max}} q(\nu) ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right) d\nu \qquad (24.16)$$

Величина $\overline{lnZ}$ позволяет рассчитать любые термодинамические параметры системы. Так, например, для изохорной теплоёмкости имеем:

$$c_V = 2kT\left(\frac{\delta\overline{lnZ}}{\delta T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\delta^2\overline{lnZ}}{\delta T^2}\right)_V \qquad (24.17)$$

На рисунке 24.1 красной линией изображена теоретически рассчитанная зависимость изохорной теплоёмкости от температуры с использованием модели Дебая. Точками показаны экспериментальные данные. Видно, что как и в модели Эйнштейна $c_V \to 3R$ при $T \to \infty$ и $c_V \to 0$ при $T \to 0\ K$.

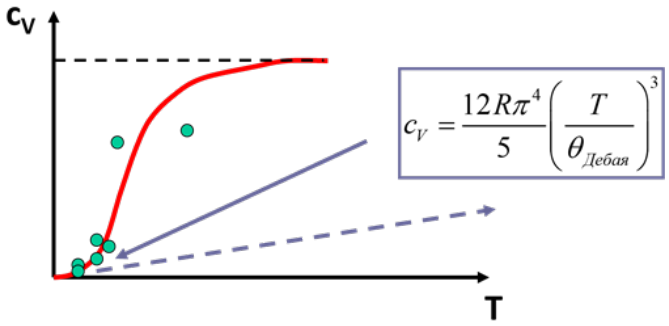


Рис. 24.1 Температурная зависимость теплоёмкости в модели Дебая (красная линия) и экспериментальные значения теплоёмкости (зелёные точки).

Однако, помимо этого, экспериментальные значения теплоёмкости в интервале температур от 0 до $20 - 30\ K$ также очень хорошо описываются теоретической зависимостью. При этом при очень низких значениях температур выполняется так называемый закон кубов Дебая:

$$c_V = \alpha T^3 \text{ при } T \to 0, \text{где } \alpha = \frac{12R\pi^4}{5} * \frac{1}{\theta^3_{\text{Дебая}}} \qquad (24.18)$$

Таким образом, из экспериментальных значений теплоёмкостей при низких температурах, используя (24.18) можно определить значение $\theta_{Дебая}$.

То есть существует два пути расчёта температуры Дебая: из механических свойств кристалла согласно выражению (24.14) или из экспериментально полученных

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

значений теплоёмкости при низких температурах на основании закона кубов Дебая (24.18). На данный момент на практике применяется практически исключительно второй подход, хотя использование в расчётах $\theta_{Дебая}$ при более высоких температурах не позволяет получить значения теплоёмкости, согласующиеся с экспериментальными данными, и появляется необходимость ввода дополнительных поправок – ввод температурно-зависимой температуры Дебая.

Современный подход к определению теплоёмкости кристаллов

Получение какой-либо модели хотя бы для атомных кристаллов, позволяющей предсказывать температурную зависимость теплоёмкости $c_V = f(T)$, является важной задачей. На практике используются достаточно разнообразные эмпирические зависимости, например:

$$c_V = a + bT + cT^2 \ldots \tag{24.19}$$

При этом видно, что $c_V \to a$ при $T \to 0$, то есть нарушается третий закон термодинамики, значит, данный многочлен может быть применим лишь в некоторых температурных диапазонах далёких от абсолютного нуля.

Как правило, эмпирические зависимости теплоёмкости от температуры, работают лишь в узком температурном интервале, и необходимо для каждого значения температуры (интервала) использовать отдельную зависимость.

Если в узлах кристаллической решётки расположены не атомы, а молекулы (молекулярный кристалл). Тогда, предполагая, что вращения, внутренние колебания молекулы и электронные состояния независимы от колебаний молекулы как целого в кристалле, получаем:

$$Z = \left(\prod_i^{3N} Q_i\right) \cdot Q_{\text{вр}}^N \cdot Q_{\text{кол}}^N \cdot Q_{\text{эл}}^N \tag{24.19}$$

Проблема определения теплоёмкости реального газа и жидкости

При попытке расчёта теплоёмкости реального газа или жидкости возникают существенные трудности при расчёте так называемого конфигурационного интеграла. Вспомним, как мы рассчитывали молекулярный интеграл по состояниям Q для одноатомного идеального газа:

$$Q = \int\int\int\int\int\int e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}-\frac{p_y^2}{2mkT}-\frac{p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \tag{24.20}$$

Для идеального газа энергия частиц равна сумме кинетической энергии, зависящей только от импульса $E_{кин} = E_{кин}(p)$, и потенциальной энергии, являющейся функцией только от координат $E_{пот} = E_{пот}(q)$. Более того, поскольку в модели идеального газа отсутствует взаимодействие между частицами, то $E_{пот}(q) = 0$, а $e^{\frac{E_{пот}(q)}{kT}} = 1$. Тогда при интегрировании по переменным $dq_x dq_y dq_z$ мы получаем объём V нашей системы. В результате:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$$

А значение Z определяется выражением:

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}}\frac{V^N}{N!} \quad (24.21)$$

Величина $\frac{V^N}{N!}$ называется конфигурационным интегралом идеального газа.

Если рассматривать реальный газ и жидкости, то $E_{пот}(q) \neq 0$. То есть для нахождения интеграла по $dq_x dq_y dq_z$ необходимо знать то, как взаимодействуют частицы между собой, однако это представляет собой крайне трудную и практически неразрешимую на сегодняшний день задачу (частиц очень много, они все взаимодействуют между собой в той или иной степени, в результате чего потенциальная энергия зависит от координаты каждой частицы).

Клеточная модель жидкости

В рамках данной модели весь объём жидкости делится на клетки. Объём каждой клетки составляет $\frac{V}{N}$. Также предполагается, что молекула может двигаться в пределах одной клетки (Рис. 24.2), а вероятность покинуть её равна 0, то есть пространственные координаты молекулы могут принимать лишь значения из определённого диапазона.

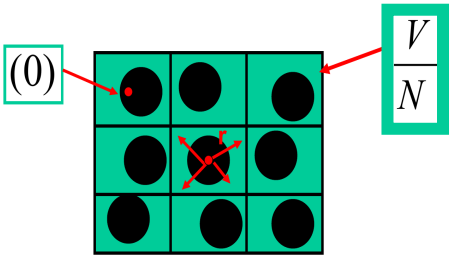


Рис. 24.2 Клеточная модель жидкости.

Для простоты будем считать, что молекула движется только поступательно (не учитываем внутренние вращения и внутренние колебания), и значения её потенциальной энергии зависит от координат. Тогда, при расчёте интеграла по состояниям системы Z его можно представить как произведение двух интегралов: Z_p, зависящего только от импульсов, и Z_q, зависящего только от координат.

$$Z = Z_p * Z_q \quad (24.22)$$

Z_p рассчитывается практически также как в случае идеального газа. Отличие состоит в том, что в данном случае нет необходимости в делении на $N!$ по причине аналогичной для атомного кристалла. А именно: если поменять две клетки местами, то образуется не только новая точка в фазовом пространстве, но и новое микросостояние, так как окружение клетки изменится.

$$Z = Q^N * Z_q \quad (24.23)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Важно понимать, что на скорость молекулы в растворе не накладываются какие-либо ограничения, то есть молекула может иметь любое значение импульса, но при этом двигаться лишь в пределах небольшого объёма.

Все ограничения, связанные с взаимодействием молекул между собой, задаются интегралом Z_q. Его расчёт происходит следующим образом: задаётся некоторое значение уровня отсчёта энергии U_0, которой обладает молекула (атом) в центре своей клетки. Тогда, с учётом того, что рассматривается чистая жидкость (то есть все клетки одинаковые), конфигурационный интеграл будет определяться выражением (24.24), где $U(r)$ - энергия в точке, задающейся радиус-вектором r.

$$Z_q = \left(\iiint\limits_{r_{max}} e^{-\left(\frac{U(r)-U_0}{kT}\right)} dr_x dr_y dr_z \right)^N \times \left(e^{-\frac{N*U_0}{kT}} \right) \tag{24.24}$$

Введём понятие так называемого клеточного интеграла ν_f:

$$\nu_f = \iiint\limits_{r_{max}} e^{-\left(\frac{U(r)-U_0}{kT}\right)} dr_x dr_y dr_z \tag{24.25}$$

Тогда выражение (24.24) примет вид:

$$Z_q = \nu_f^N * \left(e^{-\frac{N*U_0}{kT}} \right) \tag{24.26}$$

Возможности рассчитать величину ν_f^N на данный момент не существует. Если же рассмотреть крайний случай, что $U(r) = U_0$, то конфигурационный интеграл Z_q примет вид:

$$Z_q = \left(\frac{V}{N}\right)^N \tag{24.27}$$

Сравнивая полученное выражение и выражение для значения конфигурационного интеграла идеального газа можно показать, что $\left(\frac{V}{N}\right)^N < \frac{V^N}{N!}$. То есть клеточная модель занижает значение конфигурационного интеграла.

Несмотря на свои недостатки, клеточная модель может быть использована для расчета функций смешения двух растворов.

Применение клеточной модели

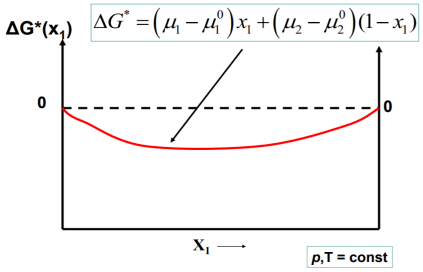


Рис. 24.3 Энергия Гиббса образования раствора.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Вспомним, как определялась энергия Гиббса смешения в феноменологической термодинамике. В общем случае:

$$\Delta G^* = (\mu_1 - \mu_1^0)x_1 + (\mu_2 - \mu_2^0)(1 - x_1) \quad (24.28)$$

На рисунке 24.3 представлена графическая зависимость мольной энергии Гиббса смешения от мольной доли одного из компонентов.

В качестве частных случаев мы рассматривали различные термодинамические модели, например, согласно модели идеального раствора энтальпия смешения $\Delta H^* = 0$, а мольная энтропия смешения определяется выражением (24.29).

$$\Delta S^*_{\text{идеал}} = -R(x_1 ln x_1 + x_2 ln x_2) \quad (24.29)$$

Также мы рассматривали модель регулярного раствора, в случае которой энтропия смешения также определяется выражением (24.29), а энтальпия смешения уже не равна нуля и, как правило, является положительной величиной. Упомянем об атермальном растворе, для которого энтальпия смешения равно нуля, а энтропия смешения не является идеальной. В общем же случае значение и знак энтальпия и энтропия смешения зависит от свойств раствора, но значение энергии Гиббса смешения всегда меньше нуля.

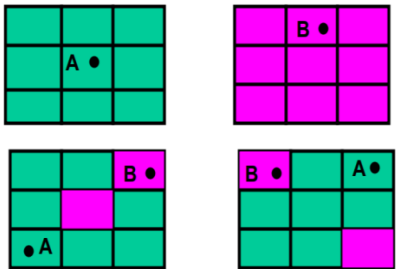


Рис. 24.4 Смешение чистых жидкостей.

Попробуем понять с точки зрения клеточной модели, что такое идеальный реальный растворы. Пусть имеется две чистые жидкости А и В (зелёная и розовая соответственно), схематично представленные на рисунке 24.4 сверху. Их конфигурационные интегралы определяются как:

$$Z_{A,q} = \nu_{f,A}^{N_A} * \left(e^{-\frac{N_A * U_{0,A,f}}{kT}}\right) \qquad Z_{B,q} = \nu_{f,B}^{N_B} * \left(e^{-\frac{N_B * U_{0,B,f}}{kT}}\right)$$

При смешении жидкостей (Рис. 24.4 снизу) получаем выражение для конфигурационного интеграла смеси:

$$Z_{A+B,q} = \sum_S \prod_S \nu_{f,A,S}\nu_{f,B,S} \times e^{\left(-\sum_{A,B}\frac{U_{0,f,S}}{kT}\right)}, \quad (24.30)$$

В данном выражении произведение соответствует одной конфигурации, то есть одному варианту расположения розовых клеток на зелёных клетках. При этом мы предполагаем, что значение клеточного интеграла и энергии в центре клетки как для зелёных, так и для розовых клеток будет различным при переходе от одной клетке к другой. Это связано с тем, что клетки будут иметь разное окружение (то есть разные

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

наборы соседних клеток). Суммирование в (24.30) ведётся по всем возможным конфигурациям.

Введём упрощение (предположение (I)): пусть в растворе значение клеточных интегралов и энергии в центре клетки для всех зелёных клеток одинаково и составляют $\nu_{f,A,S}$ и $U_{0,A,f,S}$ соответственно, а для всех розовых - $\nu_{f,B,S}$.и $U_{0,B,f,S}$.

Тогда выражение (24.30) преобразуется в (24.31), в котором сумма заменена значением числа перестановок клеток, с учётом того, что перестановка зелёных клеток между собой и розовых клеток между собой не приводит к возникновению нового микросостояния.

$$Z_{A+B,q} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!} * \nu_{f,A,S}^{N_A} * \nu_{f,B,S}^{N_B} * e^{-\frac{(N_B U_{0,B,f,S} + N_A U_{0,A,f,S})}{kT}} \quad (24.31)$$

Для того, чтобы рассчитать термодинамические функции смешения необходимо найти значения логарифма $ln\left(\frac{Z_{A+B,q}}{Z_{A,q}Z_{B,q}}\right)$. Предположение (II):

$$\nu_{f,A} = \nu_{f,A,S} \quad \nu_{f,B} = \nu_{f,B,S}$$
$$U_{0,A,f} = U_{0,A,f,S} \quad U_{0,B,f} = U_{0,B,f,S}$$

Тогда:

$$\Delta Z = \frac{Z_{A+B,q}}{Z_{A,q}Z_{B,q}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!} \quad (24.32)$$

Возьмём логарифм от величины ΔZ:

$$ln\left(\frac{Z_{A+B,q}}{Z_{A,q}Z_{B,q}}\right) = (N_A + N_B)ln(N_A + N_B) - N_A lnN_A - N_B lnN_B = \\ = -N_A ln\frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B ln\frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (24.33)$$

Домножив и разделив (24.33) на $(N_A + N_B)$, получим:

$$\ln(\Delta Z) = -(N_A + N_B)(x_A lnx_A + x_B lnx_B) \quad (24.34)$$

Тогда энтропия смешения будет равна:

$$\Delta S = k\ln(\Delta Z) + kT\frac{\delta\ln(\Delta Z)}{\delta T} = -k(N_A + N_B)(x_A lnx_A + x_B lnx_B) \quad (24.35)$$

Если $(N_A + N_B) = N_{Авогадро}$, то получаем формулу (24.29) для расчёта энтропии смешения идеального раствора.

$$\Delta S = -R(x_A lnx_A + x_B lnx_B)$$

Таким образом, с точки зрения клеточной модели раствор является идеальным, если выполняются предположения (I) и(II). В рамках клеточной модели регулярный раствор отличается от идеального тем, что $U_{0,A,f} \neq U_{0,A,f,S} \quad U_{0,B,f} \neq U_{0,B,f,S}$

Тогда энергия смешения (энтальпия смешения) определяется как $\Delta U_{\text{смеш}} = (N_A U_{0,A,f,S} + N_B U_{0,B,f,S} - N_A U_{0,A,f} - N_B U_{0,B,f})$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 25. Теории Эйнштейна и Дебая. Конфигурационный интеграл

Теории Эйнштейна и Дебая, клеточная модель жидкости

Вспомним, рассмотренные нами ранее две модели для описания атомных кристаллов. Модели Эйнштейна и Дебая предсказывают стремление изохорной теплоемкости к величине 3R при высокой температуре (правило Дюлонга-Пти), но плохо предсказывают ход теплоемкости в широких интервалах температуры. Обе модели используют колебательные суммы по состояниям. Важным преимуществом модели Дебая является возможность оценки частоты колебаний в решетке атомного кристалла (Рис. 25. 1). Первый способ, ранее считавшийся более перспективным, основан на использовании механических свойств кристалла: скорости звука в кристалле и его плотности.

$$\overline{lnZ} = 3N \int_0^{\nu_{max}} q(\nu) ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}\right)$$

$$\theta_{\text{Дебая}} = \frac{h\nu_{max}}{k} = \frac{h}{k}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} c_{\text{звука}}$$

$$\nu_{max} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} c_{\text{звука}}$$

Также температуру Дебая, а значит и максимальную частоту колебаний, можно оценить из экспериментальной зависимости теплоемкости от температуры

$$c_V \to \frac{12R\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_{\text{Дебая}}}\right)^3, T \to 0$$

Этот метод в настоящее время более предпочтителен. Зная максимальную частоту можно провести интегрирование и рассчитать средний логарифм интеграла по состояниям. Отметим, что функцию зависимости теплоемкости от температуры, рассчитанную при температурах, близких к 0 К, экстраполировать в область более высоких температур нельзя.

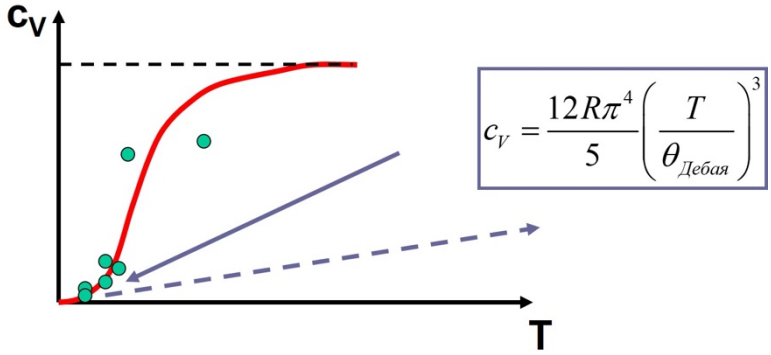


Рис. 25. 1 Температурная зависимость теплоёмкости в модели Дебая (красная линия) и экспериментальные значения теплоёмкости (зелёные точки).

Если в узлах решетки кристалла находятся не атомы, а молекулы, то для расчета интеграла по состояниям нужно также учесть дополнительные степени свободы

$$Z = Z_{\text{кр}} \cdot \left(Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}\right)^N$$

Для этого необходимо умножить интеграл, полученный с помощью модели Дебая, на соответствующие молекулярные суммы по состояниям в степени N, рассчитанные по выведенным ранее формулам.

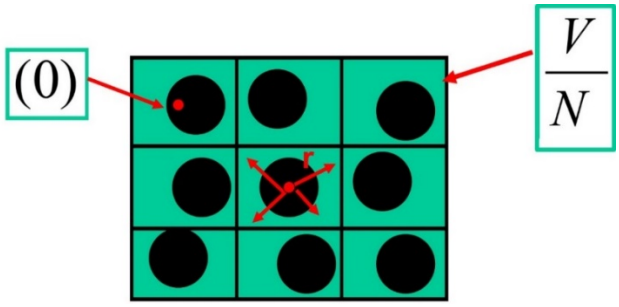


Рис. 25. 2 Клеточная модель жидкости.

Обсудим решеточную модель жидкости (Рис. 25. 2). В ней предполагается, что жидкость разбита на клетки, в которых находятся молекулы, неспособные выйти за пределы своих клеток. За пределами клетки энергия молекулы равна бесконечности, а конфигурационный интеграл $\nu_f = \iiint_r e^{-\frac{U(r)-U(0)}{kT}} dr_x dr_y dr_z$ равен нулю. Непосредственно рассчитать клеточный интеграл для жидкости мы не сможем, однако можем рассмотреть интеграл, соответствующий смешению двух жидкостей с образованием раствора.

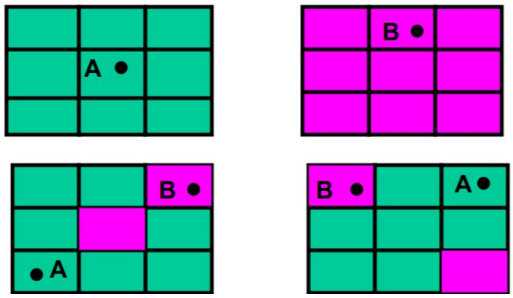


Рис. 25. 3 Смешение чистых жидкостей.

Интеграл, соответствующий раствору, образованному при смешении двух жидкостей, запишется следующим образом:

$$Z_{A+B,q} = \sum_S \prod_S \nu_{f,A,S} \nu_{f,B,S} \times e^{\left(-\sum_{A,B} \frac{U_{0,f,S}}{kT}\right)}$$

В формуле фигурируют интегралы в центрах зеленых и розовых клеток внутри раствора, они соответственно равны

$$Z_{A,q} = \nu_{f,A}^{N_A} * \left(e^{-\frac{N_A * U_{0,A,f}}{kT}}\right)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$Z_{B,q} = \nu_{f,B}^{N_B} * \left(e^{-\frac{N_B * U_{0,B,f}}{kT}}\right)$$

Причем в общем случае в каждой клетке может быть свое значение этого интеграла, а также сумма энергий в центрах клеток, которые также могут различаться для разных клеток одного цвета.

Предположим, что все зеленые и все розовые интегралы в растворе одинаковые и такие же, как и в чистых жидкостях. В таком случае можно записать:

$$lnZ_{\text{смеш}} = ln\left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!} \times \frac{\left(\nu_{A,f,S}\right)^{N_A}}{\left(\nu_{A,f}\right)^{N_A}} \times \frac{\left(\nu_{B,f,S}\right)^{N_B}}{\left(\nu_{B,f}\right)^{N_B}}\right) - \frac{\Delta U(0)}{kT}$$

Такое предположение работает, если исходные жидкости очень похожи и интегралы не зависят от того, молекулы какого типа находятся в соседних клетках. Выражение под логарифмом связано с микросостояниями, возникающими при перестановке клеток. При этом учитывается, что при перестановке клеток одного цвета новых микросостояний не возникает.

$$lnZ_{\text{смеш}} = ln\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!} - \frac{\Delta U(0)}{kT}$$

Где $\Delta U(0)$ – разница между энергиями в центрах клеток для раствора и чистых жидкостей при одинаковом количестве компонентов. Полученное выражение описывает регулярный раствор.

Можно предположить, что энергии в центрах клеток в растворе и в жидкостях одинаковы, тогда придем к описанию идеального смешения двух жидкостей.

$$lnZ_{\text{смеш}} = ln\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!} \qquad (25.\ 1)$$

Тогда формулу для энтропии смешения можно записать следующим образом:

$$\Delta S^* = klnZ_{\text{смеш}} = kln\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!}$$

Это положительная величина с симметричной зависимостью от состава раствора. Получается идеальный раствор.

Однако, эта формула не описывает случай смешения двух одинаковых жидкостей. Энтропия смешения в данном случае должна равняться 0. Это противоречие называется парадоксом Гиббса. Противоречие вызвано тем, что в этом случае необходимо иначе считать количество перестановок. Выражение (25. 1), отвечающее за тождественные перестановки необходимо заменить на

$$lnZ_{\text{смеш}} = ln\frac{(N_A + N_B)!}{(N_A + N_B)!} = ln1 = 0$$

Поскольку любые перестановки в рассматриваемой системе не приведут к новому микросостоянию. В таком случае противоречие снимается, и энтропия становится равна

0. Рассчитанный нами конфигурационный интеграл по состояниям зависит только от координат частиц. Для расчета общего интеграла по состояниям его необходимо умножить на интеграл, зависящий от импульсов частиц, который в свою очередь может быть представлен как произведение поступательной, вращательной, колебательной и электронной молекулярных сумм по состоянию в степени N

$$Z_p Z_q = \nu_f^N e^{-\frac{NU(0)}{kT}} \left(Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}\right)^N$$

Молекулярные суммы по состоянию находят также, как и для случая идеального газа. В случае, когда речь идет о смешении различных солей число перестановок клеток разного типа считается для положительно заряженных частиц и отрицательно заряженных частиц отдельно (смешение анионов с анионами, катионов с катионами). Например, в случае смешения NaF и KCl количество перестановок будет равняться

$$\frac{Z_{NaF-KCl}}{Z_{NaF} Z_{KCl}} = \left(\frac{(N_{NaF} + N_{KCl})!}{N_{NaF}!\, N_{KCl}!}\right)^2$$

Такое представление называется моделью идеальных ионных растворов.

Таким образом, мы рассмотрели способы расчета интеграла по состоянию для идеального газа, кристалла и жидкости. Теперь найдем интеграл по состояниям для реального газа.

Расчет конфигурационного интеграла для реального газа

Общий интеграл по состояниям можно представить, как произведение двух интегралов по состояниям, один из которых зависит только от импульсов, а другой – только от координат

$$Z = Z_p Z_q$$

Интеграл, зависящий от импульсов, рассчитывается по формулам из модели идеального газа. Остается найти конфигурационный интеграл, зависящий от координат всех частиц, входящих в систему (3N переменных).

$$Z_q = \iiint\limits_{3N} e^{-\frac{U(q_{1x},\dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots dq_{Nz}$$

Если удастся рассчитать конфигурационный интеграл, мы сможем найти уравнение состояния для реального газа. Ранее таким образом нам удалось получить уравнение Менделеева-Клапейрона.

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V}$$

В случае реального газа мы рассчитываем получить уравнение состояния, похожее на уравнение Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ или вириальное уравнение $\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \cdots$. Если ограничится в вириальном уравнении только

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

вторым коэффициентом, то его можно легко связать с коэффициентами уравнения Ван-дер-Ваальса. Рассчитав конфигурационный интеграл можно связать константы из уравнения состояния с молекулярными постоянными.

Интеграл с 3N переменными взять нельзя, поэтому нам необходимо уменьшить количество переменных. Энергию взаимодействий частиц, зависящую от 2N координат, можно представить, как сумму парных взаимодействий. Других в природе нет.

$$U(q_{1x}, \dots q_{Nz}) = \sum_{i,j} U_{ij}\,(q_{1x}, \dots q_{Nz})$$

Число переменных не уменьшилось т.к. каждая частица образует пару с любой другой. Экспоненту под знаком интеграла можно представить, как произведение экспонент.

$$e^{-\frac{U(q_{1x},\dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots dq_{Nz} = e^{-\frac{\sum_{i,j} U_{ij}}{kT}} dq_{1x} \dots dq_{Nz} = \prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} dq_{1x} \dots dq_{Nz}$$

Представим каждую экспоненту как 1+f, где f для каждой пары своя. Поведение энергии взаимодействия и величины f взаимосвязаны:

$$e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} = 1 + f_{ij}$$

$$U_{ij} \to 0, f_{ij} \to 0;\ U_{ij} \to \infty, f_{ij} \to -1$$

Подставим это выражение в произведение экспонент и раскроем скобки.

$$\prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} dq_{1x} \dots dq_{Nz} = \prod_{ij} \left(1 + f_{ij}\right) dq_{1x} \dots dq_{Nz}$$

$$= \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j} f_{ij}\, f_{kl} + \cdots\right) dq_{1x} \dots dq_{Nz} \approx \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij}\right) dq_{1x} \dots dq_{Nz}$$

Будем считать, что в этой сумме значимы только первые два слагаемых. Это соответствует ситуации, в которой в любом микросостоянии только одна пара частиц может находиться в непосредственной близости и f не равна 0. А для всех остальных пар f равна 0.

$$U_{kl} \to 0, f_{ij} \neq 0; f_{ij} f_{kl} = 0$$

Другими словами, газ достаточно разреженный. Это не очень реалистичная модель, но она позволяет достичь желаемых результатов. Можно учесть и следующие слагаемые ряда, но это очень сложная математическая задача. Поэтому будем рассматривать приближение значимости только первых двух слагаемых.

Разобъём полученный интеграл на два и проинтегрируем. Интегрирование единицы приведет к объёму в степени N. Каждая f относится только к паре частиц и зависит только от 6 переменных. Проинтегрируем остальные 3N-6 переменных по объёму. Под интегралом осталась сумма одинаковых слагаемых (частицы одинаковы).

Проведем суммирование $\frac{N(N-1)}{2}$ пар (примерно $\frac{N^2}{2}$пар). Энергия взаимодействия частиц зависит не от их координат, а от расстояния между частицами. Заменим 6 координат на три расстояния по каждому направлению и проинтегрируем еще по трем переменным. И перейдем к сферическим координатам $dr_{x,ij}dr_{y,ij}dr_{z,ij} = r^2 dr sin\theta d\theta d\varphi$ и проинтегрируем по углам θ и φ. Таким образом, мы перешли от 3N переменных к одной. Для удобства обозначим интеграл буквой β и преобразуем выражение.

$$\int_q \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij}\right) dq_{1x} dq_{Nz} = V^N + V^{N-2} \int_q \sum_{i,j} f_{ij}\, dq_{ix} dq_{jz} =$$

$$= V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int_q f_{ij}\, dq_{ix} dq_{jz} =$$

$$= V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int_r f_{ij}\, dr_{x,ij} dr_{y,ij} dr_{z,ij} = V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int_r 4\pi f_{ij}(r) r^2\, dr =$$

$$= V^N + V^N \frac{N^2}{2V}\beta = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V}\beta\right) = Z_q$$

Прологарифмируем полученное выражение. Считаем, что выражение в скобках сильно меньше единицы. Тогда $\ln(1+x) \approx x, x \to 0$.

$$lnZ_q = NlnV + ln\left(1 + \frac{N^2}{2V}\beta\right) = NlnV + \frac{N^2}{2V}\beta$$

Найдем давление, рассчитав производную логарифма интеграла по состояниям по объёму при постоянной температуре.

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} - \frac{RTN\beta}{2V^2}$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{N\beta}{2V}$$

Сравнив полученное выражение с вириальным уравнением, найдем второй вириальный коэффициент.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \cdots$$

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT} = -\frac{N\beta}{2} = -\frac{N}{2}\int_0^\infty 4\pi f_{ij}(r) r^2\, dr$$

Для того, чтобы взять интеграл β необходимо знать f т.е. энергию парных взаимодействий. Ранее, для расчета молекулярных сумм по состоянию для различных типов движения мы использовали формулы для энергии, полученные в квантовой механике. И в этом случае нам необходимо использовать выражение для энергии,

полученное другими науками. Статистическая термодинамика выражение для энергии дать не может.

Например, для описания взаимодействия двух незаряженных частиц часто используют следующий потенциал:

$$U_{ij}(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n}$$

где n,m – целые числа. Первое слагаемое отвечает за отталкивание двух частиц, второе – за притяжение. Популярными являются значения m=12, n=6.

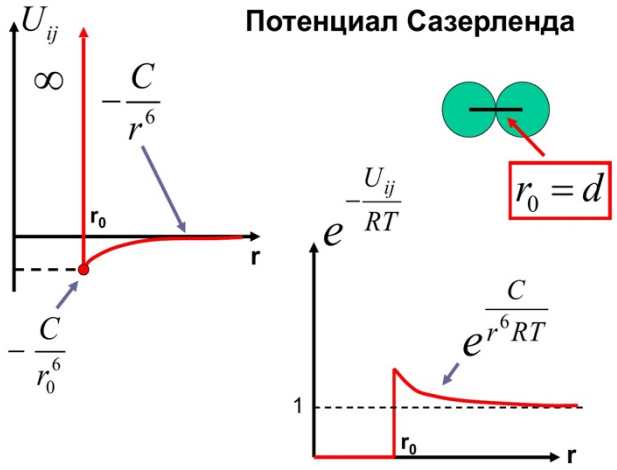


Рис. 25. 4 Потенциал Сазерленда.

Мы будем работать с потенциалом Сазерленда (Рис. 25. 4):

$$\begin{cases} U_{ij}(r) = -\frac{C}{r^6}, r \geq r_0 \\ U_{ij}(r) = \infty, r < r_0 \end{cases}$$

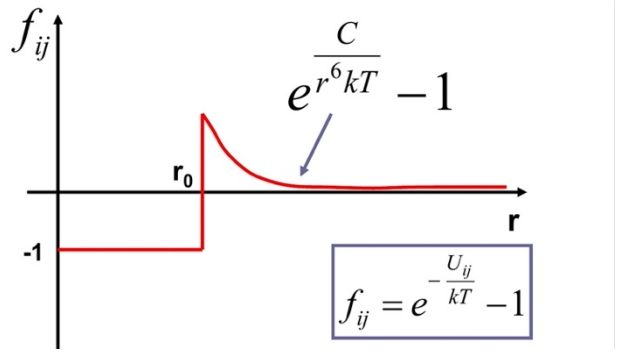


Рис. 25. 5 Свойства параметра f_{ij} для потенциала Сазерленда.

Вместо функции отталкивания в этом потенциале установлен запрет сближения частиц на расстояние менее r_0. r_0 можно интерпретировать как удвоенный радиус частиц. Выбранная нами энергия взаимодействия очень быстро уменьшается с увеличением расстояния между частицами. Потенциал Сазерленда характеризуется двумя константами C и r_0, которые необходимо подбирать для разных газов. F в таком случае

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

обращается в -1 при r от 0 до r_0, и равен ф при r больше r_0. Разобъём интеграл β на два интеграла. Получившуюся экспоненту разложим в ряд, ограничившись двумя первыми слагаемыми.

$$e^{\frac{C}{r^6 kT}} \approx 1 + \frac{C}{r^6 kT}$$

$$\beta = \int_0^\infty 4\pi f_{ij}(r) r^2\, dr = -\int_0^{r_0} 4\pi r^2\, dr + \int_{r_0}^\infty 4\pi r^2 \left(e^{\frac{C}{r^6 kT}} - 1\right) dr$$

$$= -\int_0^{r_0} 4\pi r^2\, dr + \int_{r_0}^\infty 4\pi \frac{C}{r^4 kT} dr$$

Проинтегрировав, получим выражение для интеграла β. Он зависит от двух параметров потенциала Сазерленда.

$$\beta = -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4C\pi}{3kTr_0^3}$$

Связь параметров потенциала взаимодействия с параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса

Подставим β в выражение для второго вириального коэффициента.

$$B_2(T) = -\frac{N\beta}{2} = 2\pi N\left(\frac{1}{3} r_0^3 - \frac{C}{3kTr_0^3}\right) = b - \frac{a}{RT}$$

Использовав связь второго вириального коэффициента с константами из уравнения Ван-дер-Ваальса, можно получить формулы для нахождения a и b через параметры межмолекулярного потенциала. Константа b характеризует объём частиц и действительно зависит от объёма r_0^3. Константа a имеет более сложную природу.

$$b = \frac{2\pi N r_0^3}{3};\ a = \frac{2\pi C N^2}{3r_0^3}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$\left(p + \frac{2\pi C N^2}{3r_0^3 V^2}\right)\left(V - \frac{2\pi N r_0^3}{3}\right) = RT$$

Это позволяет по-новому взглянуть на закон соответственных состояний, обсуждавшийся в начале курса. Он гласит, что уравнения состояния, содержащие три параметра, могут быть записаны в приведенной форме, одинаковой для всех газов, подчиняющихся этому уравнению состояния. Это связано с существованием критической точки, в которой выполняется уравнение состояния и равенство нулю первой и второй производной давления по объёму при постоянной температуре.

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

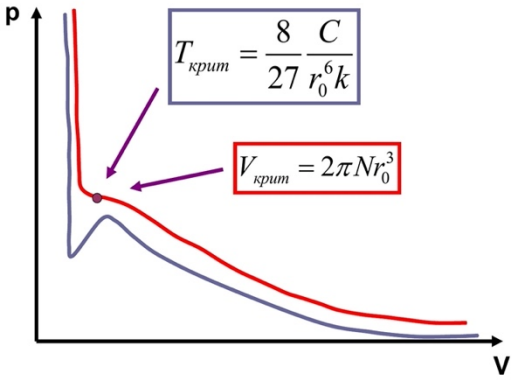


Рис. 25. 6 Изотермы реального газа.

Уравнения состояния содержат три параметра только тогда, когда потенциал взаимодействия частиц содержит три параметра. В нашем случае это две специфические и одна универсальная константы - C, r_0 и R. Критические параметры также могут быть выражены через параметры потенциала Сазерленда:

Таким образом, нам удалось найти подходы для расчета интегралов по состоянию для кристаллов, жидкостей, идеальных и реальных газов. Для идеальных газов теория работает отлично, для реальных газов – неплохо, для кристаллов – только при очень низких и очень высоких температурах, а для жидкостей формулу для расчета интеграла получить не удалось.

ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ