

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ю. Д. Гамбург

# Химическая термодинамика



Москва  
Лаборатория знаний

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Глава 1. Введение и основные законы (начала) термодинамики</b> ...	5
1.1. Термодинамические системы, величины и процессы .....	5
1.2. Первое начало термодинамики .....	7
1.3. Второе начало термодинамики .....	12
1.4. Различные виды процессов .....	18
1.5. КПД тепловой машины. Цикл Карно .....	21
1.6. Экстенсивные и интенсивные свойства .....	25
1.7. Фазы .....	25
1.8. Фундаментальное уравнение Гиббса. Химические потенциалы .....	27
1.9. Энтальпия и энергия Гиббса .....	29
1.10. Теплоемкости .....	32
1.11. Термохимические расчеты .....	44
1.12. Уравнение Кирхгофа .....	51
1.13. Третье начало термодинамики .....	54
1.14. Уравнения состояния .....	55
1.15. Вычисление энтропии .....	62
1.16. Вывод термодинамических формул .....	66
1.17. Расчет химических потенциалов .....	68
1.18. Бесконечно малые процессы и условия равновесия систем	71
1.19. Различные типы равновесий. Направления изменения систем .....	72
1.20. Химическое межфазное равновесие .....	73
<b>Глава 2. Фазовые равновесия и фазовые переходы</b> .....	76
2.1. Правило фаз Гиббса .....	76
2.2. Фазовые диаграммы .....	78
2.3. Химический потенциал и фазовые равновесия .....	83
2.4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса .....	85
2.5. Уравнение Шредера .....	89
2.6. Парциальные молярные величины .....	91
2.7. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем .....	96
2.8. Трехкомпонентные системы .....	107
2.9. Фазовые переходы первого и второго рода .....	109

Глава 3. <b>Химическое равновесие</b> .....	111
3.1. Равновесие в газовой фазе. Изотерма химической реакции	111
3.2. Виды констант химического равновесия .....	116
3.3. Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара химической реакции .....	120
3.4. Равновесия в гетерогенных системах .....	125
Глава 4. <b>Растворы</b> .....	129
4.1. Концентрация раствора .....	129
4.2. Энтальпия растворения .....	131
4.3. Растворимость. Закон Генри .....	133
4.4. Закон Рауля. Идеальные и реальные растворы .....	136
4.5. Отклонения от закона Рауля .....	138
4.6. Химический потенциал компонентов раствора и коэффициенты активности .....	140
4.7. Стандартные состояния компонентов раствора. Типы растворов .....	143
4.8. Уравнение Дюгема–Маргулеса .....	144
4.9. Диаграммы состав–температура кипения и другие типы диаграмм для растворов летучих веществ .....	146
4.10. Перегонка растворов .....	152
4.11. Равновесие бинарного жидкого раствора с твердой фазой	153
4.12. Криоскопия и эбулиоскопия .....	155
4.13. Распределение вещества между двумя растворителями	158
4.14. Перегонка с паром .....	158
4.15. Осмос. Осмотическое давление .....	159
Глава 5. <b>Электрохимическая термодинамика</b> .....	163
5.1. Электролитическая диссоциация .....	163
5.2. Энергия сольватации ионов .....	165
5.3. Коэффициенты активности .....	168
5.4. Электрические поля в электрохимических системах	174
5.5. Уравнение Нернста .....	182
5.6. Стандартный потенциал .....	184
5.7. Классификация электродов .....	189
5.8. Стандартный водородный электрод (СВЭ) .....	192
5.9. Электроды сравнения и индикаторные электроды	192
5.10. Мембранные электроды .....	193
5.11. Электрохимические цепи .....	196
5.12. Экспериментальное определение стандартного потенциала	207
Глава 6. <b>Поверхностные явления</b> .....	209
6.1. Однокомпонентные системы .....	210
6.2. Явления капиллярности и равновесие фаз с неплоской поверхностью .....	211
6.3. Краевой угол (угол смачивания) .....	212

6.4. Адсорбция .....	215
6.5. Зависимость энергии вещества от его дисперсности .....	222
6.6. Зависимость поверхностного натяжения раствора от его концентрации .....	224
<b>Приложения .....</b>	<b>227</b>
<b>Список рекомендуемой литературы .....</b>	<b>234</b>

# ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Термодинамику для студентов-химиков обычно читают как часть курса физической химии (всем), как часть курса теплотехники (инженерам), а также как самостоятельную дисциплину («химическая термодинамика») — студентам отдельных специальностей. К сожалению, нередко за многочисленными прикладными аспектами этой науки учащиеся не успевают увидеть ее важнейшее мировоззренческое содержание, а также усвоить тот факт, что сделанные на ее основе выводы всегда являются бесспорными и математически точными — конечно, в пределах применимости термодинамического метода. В данном учебнике автор попытался — не пренебрегая прикладными задачами — показать универсальность термодинамического подхода, его достоинства и недостатки, простоту важнейших идей. В какой-то старой книге каждая глава начиналась словами: «Опыт показывает, что...». Это целиком и полностью относится к термодинамике, которая вся является логической надстройкой над результатами физических и химических экспериментов.

Данный учебник представляет собой обработку записей лекций, которые автор читает студентам РХТУ им. Д. И. Менделеева с 1997 г. до настоящего времени. Материал полностью соответствует университетским программам по химической термодинамике (которые у разных университетов в основных чертах совпадают). Сравнительно небольшое количество часов, отведенное на лекционный курс, сделало необходимым достаточно сжатое изложение, но в то же время автор стремился остаться на высоте требований как в отношении строгости подхода, так и достаточно представительного объема информации. Насколько это удалось — судить читателям. Отмечу, что образцовое изложение термодинамики имеется в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Статистическая физика»; однако она предназначена прежде всего для физиков, и в ней уделяется мало внимания химической проблематике.

Наше изложение отличается именно интересом к проблемам химической науки и техники. Текст, наряду с теоретическим материалом, содержит как упражнения учебного характера, так и задачи, относящиеся к термодинамическим расчетам в химической технике. Ряд формул дается без полного вывода, особенно если таковой

требует только простых алгебраических преобразований. В таких случаях имеется в виду, что читатель попытается выполнить их самостоятельно. Некоторые вопросы вынесены в приложения, которые рекомендуются прочитать с карандашом в руках.

Учебник ограничивается собственно классической термодинамикой, почти не затрагивая вопросов, относящихся к статистической физике, молекулярно-кинетической теории, неравновесной термодинамике и квантовой химии, которые очень обогатили современную термодинамику. Эти дисциплины, наряду со спектроскопией, следует изучать после классической термодинамики.

Выражаю глубокую благодарность профессорам Е. П. Агееву и А. В. Введенскому за ряд ценных замечаний и благожелательную критику, чл.-корр. РАН Л. Б. Бойнович за важные уточнения, научному редактору издания И. Я. Ицхоки за исключительно внимательное рассмотрение рукописи, что позволило исправить многие погрешности. Автор благодарен также коллективу кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автор надеется, что читатели найдут силы и время, чтобы ознакомиться с книгами, указанными в списке литературы.

# ВВЕДЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ (НАЧАЛА) ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Данная глава представляет собой краткое изложение фундаментальных основ химической термодинамики. Начальная часть изложена в близком соответствии с подходом Э. А. Гуггенгейма [1]. Мы постарались, как и указанный автор, в основном следовать аналитическому методу Дж. Гиббса как наиболее прямому и точному. При этом ряд рассуждений непосредственно заимствован у Гиббса и Гуггенгейма, хотя привлечены и более поздние научно-методические материалы.

## 1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ВЕЛИЧИНЫ И ПРОЦЕССЫ

### 1.1.1. Предмет термодинамики

Предметом термодинамики является количественная взаимосвязь между внутренней энергией систем, с одной стороны, и переданной теплотой и произведенной работой с другой. Названные здесь понятия, хотя и ясны интуитивно, требуют строгого определения, что и будет сделано позже. Термодинамика изучает тепловые явления, сопровождающие любые механические, электрические, магнитные или химические изменения в различных совокупностях физических тел, называемых термодинамическими системами. Особенностью термодинамики является применение феноменологического подхода, в отличие от статистического или молекулярно-кинетического рассмотрения, которые приводят к тем же результатам, но более сложным путем. Термодинамика основана на малом числе постулатов, из которых логически выводятся ее остальные положения. При этом одна из особенностей термодинамики состоит в необходимости введения и особой роли некоторых физических величин и понятий: наряду с *энергией*, вводятся такие характеристики, как *температура* и *энтропия*, а также используется понятие *термодинамической системы* (далее называемой просто «система»). Под системой подразумевается такая совокупность тел, взаимодействие которых с внешней средой (и взаимодействие составляющих ее тел друг с другом) является как тепловым, так и механическим, т. е. состоит из теплопередачи и совершения механической работы (самой системой или над системой). Система может обмениваться со средой также и веществом. В зависимости от поставленной задачи мы можем

включать в систему части внешней среды или, наоборот, исключать какие-либо части из системы и рассматривать их как внешнюю среду. Отсюда следует более строгое определение. *Термодинамическая система — это интересующая нас макроскопическая часть пространства, ограниченная (однозначно выделенная из окружающей среды) реальной или мысленно проведенной контрольной поверхностью.* Это означает, что внутренние связи в системе должны преобладать над внешними. Наличие контрольной поверхности необходимо для составления уравнений баланса, которые лежат в основе вывода всех термодинамических соотношений.

### 1.1.2. Системы и процессы

Приведем несколько примеров термодинамических систем:

- 1) некоторое заданное количество химически однородной жидкости или химически однородного твердого вещества;
- 2) однородная (гомогенная) смесь нескольких химических соединений (раствор);
- 3) неоднородная (гетерогенная) смесь нескольких систем типов 1 или 2, разделенных границами;
- 4) некоторый замкнутый (в оболочке или в цилиндре с поршнем) объем газа или смеси газов.

Системы характеризуются такими параметрами (термодинамическими величинами) как объем, давление, температура, теплоемкость, сжимаемость и т. д. Строгие определения этих величин даются ниже. Всякая термодинамическая система всегда находится в некотором состоянии, которое характеризуется определенным набором таких параметров. Если параметры системы однозначно связаны с ее состоянием, то их можно назвать *функциями состояния*.

В классической термодинамике всегда рассматриваются системы, достигшие равновесия. Это значит, что, например, смесь твердой соли и воды подлежит рассмотрению лишь после того, как вся соль растворится, либо будет получен насыщенный раствор, находящийся в равновесии с оставшейся твердой солью.

Границы между частями системы (а также между всей системой и средой) могут быть как жесткими (закрепленными), так и подвижными, а также теплоизолирующими (не пропускающими тепла). *Изолированной (замкнутой)* называется система, которая не обменивается ни энергией, ни веществом с внешней средой. *Закрытой* (в противоположность *открытой*) называют систему, которая не может обмениваться веществом с внешней средой, но обменивается энергией.

Вводится также понятие *фазы* как однородной части системы, отделенной какими-либо границами от остальных частей; под однородностью подразумевается постоянство состава и свойств во всех точках фазы. Данное определение мы уточним в п. 1.7.



Термодинамические величины, характеризующие реальные системы, испытывают малые нерегулярные колебания во времени, называемые флуктуациями. В том классическом приближении, которое рассматривается в этой книге, мы ими пренебрегаем и считаем, что все термодинамические величины изменяются только при изменении макроскопического состояния (макросостояния) систем. Понятие о макросостоянии является термодинамическим, а о микросостоянии — статистическим: одному и тому же *макросостоянию* соответствует большое количество *микросостояний*, переходящих друг в друга при перестановках частиц, составляющих систему.

Рассмотрим понятие *термодинамического процесса*. Если при сравнении состояния системы в два различных момента времени обнаруживается различие ее макроскопических свойств, то утверждается, что в промежутке между этими моментами имел место термодинамический процесс.

Подчеркнем, что время никогда явно не входит в термодинамические уравнения, описывающие равновесные процессы; однако можно говорить о более ранних или более поздних моментах.

## 1.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Энергия, как известно, есть количественная мера всех форм движения материи и соответственно количественная мера способности системы производить работу. В термодинамике состояние системы характеризуется ее *внутренней энергией*, т. е. той частью полной энергии системы, которая не связана с перемещением системы в пространстве как целого. Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

Энергия может передаваться от системы в окружающую среду и обратно в виде механической работы или в виде теплоты. Если в системе произошло какое-либо изменение (от состояния 1 к состоянию 2), то оно может сопровождаться изменением ее суммарной внутренней энергии  $U$ . Первый закон термодинамики гласит, что внутренняя энергия системы  $U$  может изменяться за счет передачи некоторого количества тепла  $Q$  или совершения системой работы  $W$  против внешних сил.

Таким образом, имеет место *закон сохранения энергии*, который можно записать для бесконечно малого процесса как

$$\delta Q - \delta W = dU, \quad (1.1)$$

а для конечного процесса как

$$Q - W = \Delta U. \quad (1.2)$$

Здесь  $Q$  — суммарное количество тепла, поглощенного из окружающей среды системой (или переданного ей),  $W$  — работа, произведенная системой против внешних сил (или работа внешних сил над системой),

а  $\Delta U = \Delta U_{21}$  означает изменение внутренней энергии системы при переходе из состояния 1 в состояние 2, т. е. это есть разность  $U_2 - U_1$ . Очевидно, что все три введенные величины выражены в одних и тех же единицах (например, как это сейчас принято, в джоулях, т. е. в единицах СИ). Кроме того, следует заметить, что имеются способы изменения внутренней энергии только путем совершения работы  $W$  или только путем переноса тепла  $Q$ ; иначе в общем случае нельзя было бы определить, как делить полное изменение внутренней энергии  $\Delta U$  на указанные две части. Формулы (1.1) и (1.2) являются математической формулировкой *первого закона термодинамики*.

По-другому этот закон можно сформулировать так: если к системе подведено какое-либо количество энергии  $Q$  в виде тепла, то эта энергия расходуется по двум направлениям — на увеличение внутренней энергии системы  $U$ , обозначаемое как  $\Delta U$ , и на совершение работы  $W$  против внешних сил:

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

Величина  $Q$  считается положительной, если теплота поступает в систему, а величина  $W$  положительна, если система совершает работу против внешних сил (возможны и другие соглашения о знаках, но это наиболее традиционное). Изменение  $U$  считается положительным, т. е. величина  $\Delta U > 0$ , если  $U_2 > U_1$ .

Работа  $W$  может быть качественно различной, например, она может быть связана с поднятием груза, с перемещением заряженного тела в электрическом поле, с увеличением внешней поверхности системы.

Очень важно понимать, что величины  $Q$  и  $W$  зависят от того, каким образом произошел переход от начального состояния системы 1 к конечному состоянию 2. Величина  $\Delta U$ , однако, от этого пути перехода не зависит, а определяется только состояниями 1 и 2 (это и означает, что внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния системы). Чтобы подчеркнуть эту разницу между  $U$ , с одной стороны, и  $Q$  и  $W$  с другой, для бесконечно малого изменения  $U$  используется обозначение  $dU$ , а соответствующие бесконечно малые величины для теплоты и работы в (1.1) обозначены как  $\delta Q$  и  $\delta W$  (это так называемые вариации величин  $Q$  и  $W$ ). В строго математическом смысле это означает, что приращение  $dU$  является полным дифференциалом соответствующей функции, а приращения  $\delta Q$  и  $\delta W$  таковыми не являются.

Внутреннюю энергию системы  $U$  обычно не определяют однозначно. В этом нет необходимости, потому что везде речь идет только об ее изменениях. Иначе говоря, величина  $U$  определяется с точностью до константы. Для определенности достаточно принять энергию некоторого состояния системы за нулевую подобно тому, как за нулевой уровень потенциальной энергии в поле силы тяжести принимают, например, энергию на уровне моря.

Сформулированный выше закон термодинамики, характеризуемый формулами (1.1)–(1.3), называют также *первым началом термодинамики*.

Фактически этот закон является некоторой конкретизацией закона сохранения энергии, или, что то же самое, утверждением о невозможности создания устройства, которое бы совершало работу без использования каких-либо источников энергии. Такое гипотетическое устройство называют *вечным двигателем первого рода*. Итак, *вечный двигатель первого рода невозможен*.

*Если в результате ряда изменений система вернулась в свое начальное состояние, то говорят о круговом, или циклическом процессе (цикле); в этом случае  $\Delta U = 0$  и, следовательно, для кругового процесса*

$$Q - W = 0.$$

Циклические процессы широко применяются на практике (например, работа двигателя внутреннего сгорания является циклическим процессом), а также удобны для анализа свойств термодинамических систем.

Вернемся к понятиям работы и теплоты. Воспользуемся сначала некоторыми интуитивными представлениями.

Величина механической *работы* тесно связана с *объемом системы и давлением*. Объем — интуитивно ясное понятие: это величина области пространства, занимаемой системой. Объем системы  $V$  зависит от ее линейных размеров и формы и выражается в  $\text{м}^3$ . В химии часто пользуются и другими единицами объема, например, дециметр кубический ( $1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$ ) и сантиметр кубический ( $1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$ ). Работа при постоянном давлении  $p = \text{const}$  определяется очевидной формулой  $W = p\Delta V$ . Если давление изменяется, то следует использовать формулу для работы при бесконечно малом изменении объема:  $\delta W = p\delta V$ , а затем интегрировать (см. далее).

Если происходит процесс, при котором система не обменивается тепловой энергией с окружающей средой, т. е.  $\delta Q = 0$ , то давление  $p$  определяется как производная от внутренней энергии системы по ее объему, взятая с обратным знаком:  $p = -dU/dV$ .

Ниже — см. формулу (1.14) — мы уточним это определение.

Если объем системы увеличился, т. е.  $\Delta V > 0$  и при этом теплота к ней не подводилась, то система совершила работу за счет своей внутренней энергии, и, следовательно,  $\Delta U < 0$ . Работа  $W$ , совершенная системой, равна убыли внутренней энергии  $U_1 - U_2 = -\Delta U$ , и при этом, как было сказано выше, в данном случае работа считается положительной. Отсюда видно, что давление — величина положительная. Итак, в отсутствие теплообмена

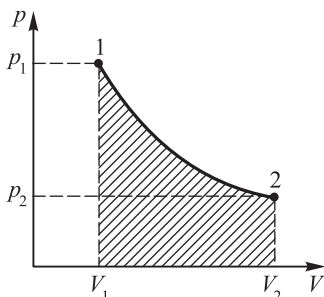
$$W = -\Delta U = p\Delta V. \quad (1.4)$$

Давление выражается, таким образом, в  $\text{Дж}/\text{м}^3$ , или, что то же самое, в  $\text{Н}/\text{м}^2$ , т. е. в паскалях (Па); очевидно, что это величина

силы давления, отнесенной к площади поверхности. С такой силой (в расчете на единицу площади) вещество, находящееся в системе, давит (действует) на ее внешние стенки (границы). Очевидно, что выражение (1.4) справедливо только при постоянном давлении; если  $p$  изменяется в ходе процесса, то работа, как отмечалось выше, равна интегралу

$$W = \int p(V)dV.$$

На рисунке 1.1 показано, как найти работу в случае изменения объема системы от  $V_1$  до  $V_2$  при переменном давлении. В  $p, V$ -координатах эта работа равна площади заштрихованной фигуры. Ясно, что при обратном изменении объема (от  $V_2$  до  $V_1$ ) работа будет той же по абсолютной величине, но с противоположным знаком.



**Рис. 1.1.** Работа при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 в координатах  $p, V$  определяется площадью заштрихованной фигуры под кривой  $p(V)$

Понятие *теплоты*  $Q$  тесно связано с понятием температуры  $T$ . Строгое определение температуры будет дано в следующем разделе, а пока мы воспользуемся интуитивным представлением о температуре как степени нагретости системы. Для нагревания системы от температуры  $T$  до температуры  $T + dT$  необходимо затратить некоторое количество тепла  $\delta Q$ . При бесконечно малом  $dT$  величина  $\delta Q$  пропорциональна  $dT$ , т. е.  $\delta Q = C dT$ , где  $C$  — коэффициент пропорциональности.

Введенная здесь величина  $C$  называется *теплоемкостью* системы. Данная величина, вообще говоря, не определяется однозначно написанным выше соотношением: ведь теплоемкость системы зависит от того, какой конкретный процесс происходит при изменении параметров системы в процессе ее нагревания или охлаждения. Другими словами, теплоемкость  $C$  в общем случае не является свойством системы. Поэтому на практике рассматривают два частных вида теплоемкости: при постоянном объеме  $C_V$  (изохорная теплоемкость) и при постоянном давлении  $C_p$  (изобарная теплоемкость). *Теплоемкости  $C_V$  и  $C_p$  являются свойствами, или характеристиками*

*ками, системы.* В дальнейшем под  $C_V$  и  $C_p$  будут, как правило, подразумеваться теплоемкости, отнесенные к одному моллю вещества.

Итак, если теплота передается системе при неизменном объеме последней, то

$$\delta Q_V = C_V dT, \quad (1.5)$$

а при постоянном давлении

$$\delta Q_p = C_p dT. \quad (1.6)$$

С учетом (1.5) первый закон термодинамики в форме (1.3) в случае малых приращений можно записать для идеального газа как

$$\delta Q = C_V dT + p dV. \quad (1.7)$$

В общем случае это уравнение записывается как

$$\delta Q = C_V dT + l dV, \quad (1.7a)$$

или

$$dU = C_V dT + (l - p) dV, \quad (1.7b)$$

где  $l$  — калорический коэффициент, отражающий зависимость внутренней энергии  $U$  от объема системы в изотермических условиях:  $l = p + (\partial U / \partial V)_T$ . Для идеального газа  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ , и в этом случае  $l = p$ . Отличие  $l$  от  $p$  связано с наличием межмолекулярного взаимодействия в системе (более подробно это будет рассмотрено в п. 1.10.1).

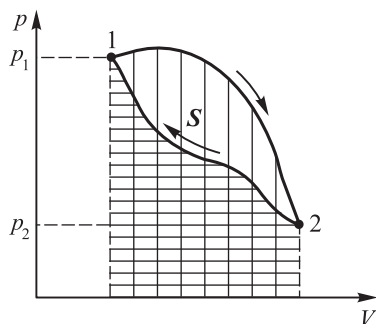
В случае конечного изменения температуры и при условии, что соответствующие теплоемкости изменяются в ходе процесса, для определения количества теплоты следует использовать интегралы

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \text{или} \quad Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.8)$$

Для идеального газа (в соответствии с его молекулярно-кинетической моделью) внутренняя энергия определяется только температурой системы и не зависит от ее объема (см. п. 1.10.1), поэтому изменение внутренней энергии идеального газа связано лишь с изменением его температуры (и никак не зависит от изменения объема системы). Таким образом, *изменение внутренней энергии идеального газа в любом процессе определяется его изохорной теплоемкостью*:  $\Delta U = \int C_V dT$ . Интеграл  $\int C_p dT$ , в который входит изобарная теплоемкость, включает также ту часть тепла, которая идет на выполнение работы расширяющейся при нагревании системой. Заметим, что в обеих этих формулах мы не выносим  $C_V$  и  $C_p$  за знак

интеграла, полагая, что теплоемкости в общем случае могут зависеть от температуры.

Характерный *циклический (круговой) процесс* (при котором система возвращается в свое первоначальное состояние) иллюстрируется приведенным на рис. 1.2 графиком в  $p, V$ -координатах. Из него видно, что, хотя внутренняя энергия системы осталась неизменной, общая выполненная за цикл работа  $W$  не равна нулю, так как положительная работа  $W_{12}$  расширения при переходе системы от точки 1 к точке 2 (вертикальная штриховка) больше по абсолютной величине, чем отрицательная работа  $W_{21}$  при сжатии системы при переходе от 2 к 1 (горизонтальная штриховка) как раз на величину площади  $S$  замкнутой фигуры. Следовательно, в соответствии с первым началом термодинамики, работа за цикл (при  $\Delta U = 0$ ) равна суммарной переданной системе теплоте, т. е.  $W = W_{12} + W_{21} = Q$ , а значит и переданная теплота также численно равна площади  $S$  внутри кривой замкнутого цикла.



**Рис. 1.2.** Работа циклического процесса после возвращения системы в состояние 1 по пути, указанному стрелками, равна показанной вертикальной штриховкой площади  $S$ , ограниченной кривой  $p(V)$

Из данного графика ясно, что изменить внутреннюю энергию на некоторую заданную величину можно по-разному, меняя соотношения между работой и теплотой. Это рассмотрение наглядно иллюстрирует высказанное ранее утверждение, что внутренняя энергия  $U$  есть функция состояния системы, напротив, теплота и работа  $Q$  и  $W$  не являются функциями состояния, а зависят от конкретного процесса (являются *функциями процесса*, или *функциями пути*).

### 1.3. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Введем понятия процессов реальных, равновесных, обратимых и необратимых. Под *реальными* подразумеваются происходящие в природе самопроизвольные процессы, например, диффузия, теплопередача

или любые другие процессы, приближающие систему к равновесию. Идеализированные процессы, называемые *обратимыми*, хотя и не реализуются в действительности, могут лишь бесконечно мало отличаться от реальных процессов. Примером является движение поршня, который разделяет две порции газа, находящиеся под одинаковым давлением, т. е. в равновесии. Реально этот поршень не движется, но бесконечно малые изменения давления с любой стороны при отсутствии трения заставят его двигаться как в прямом, так и в обратном направлениях. Пример из другой области: гальванический элемент, навстречу которому включена равная ему, но регулируемая электродвижущая сила (ЭДС). Тогда при бесконечно малых изменениях этой ЭДС ток в системе сможет идти в любом направлении. Во многих расчетах реальные процессы заменяются обратимыми.

*Равновесным* (или квазистатическим) называют процесс, который характеризуется переходом системы в любом направлении через последовательный ряд *равновесных состояний*. Обратный равновесный процесс проходит через тот же самый ряд состояний, что и прямой.

Если процессы не только в системе, но и в окружающей среде протекают также равновесно, то имеется возможность возвращения системы назад из любого состояния таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений. Именно в этом случае процесс называют *обратимым*.

*Реальные процессы являются необратимыми*. Они не проходят через ряд равновесных состояний. Степень необратимости может быть различной и зависит от того, насколько далеко отклоняется система от равновесия в ходе всего процесса (степень необратимости может быть измерена, как и степень отклонения от равновесия). Это в свою очередь зависит от соотношения длительности проведения процесса и времени релаксации системы. Процессы в быстро релаксирующих системах могут быть практически равновесными. Для реального проведения квазистатического процесса достаточно, чтобы неизбежные при этом отклонения от равновесия имели тот же порядок, что и естественные флуктуации. Это значит, что в данном случае требование бесконечной малости имеет не математический, а чисто физический смысл; более правильно было бы говорить о некоей достаточной малости. Мы, однако, будем в своем изложении придерживаться традиции, требующей математической строгости.

*Температура* системы  $T$  вводится как величина, определяющая направление перехода тепла. Реальным процессом является переход (перенос) тепла от системы с более высокой температурой к системе с температурой более низкой, поэтому всегда можно экспериментально определить, какое из тел имеет более высокую температуру. Процесс переноса тепла является необратимым. Соответствующий идеализированный обратимый процесс, при котором имеет место теплоперенос,



совершается при постоянной температуре, точнее, при бесконечно малой разности температур между телами.

Очевидно, что могут существовать сколь угодно много температурных шкал (связанных друг с другом взаимно однозначными соответствиями, как, например, шкалы Цельсия, Реомюра и Фаренгейта), однако особое место занимает так называемая **абсолютная шкала температуры**. Для рассмотрения этой шкалы необходимо ввести понятие энтропии.

**Энтропия** системы  $S$ , как и внутренняя энергия, есть функция, зависящая от состояния системы. Энтропия обладает следующим важнейшим свойством: при реальных (естественных) процессах, реализуемых природой, бесконечно малое изменение энтропии  $dS$  всегда больше, чем  $\delta Q/T_{\max}$ , где  $\delta Q$  — поглощенное системой тепло (из окружающей среды),  $T_{\max}$  — максимальная температура внутри системы. Лишь при обратимых процессах  $dS = \delta Q/T$  (здесь опущен индекс «max», так как при обратимых процессах температура одинакова по всей системе: иначе система была бы неравновесна). Итак, в общем случае

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (1.9)$$

В частности, для изолированной системы  $\delta Q = 0$ , и поэтому для нее

$$dS \geq 0 \quad (1.9a)$$

(равенство имеет место для обратимых процессов в системе).

Данные соотношения являются содержанием **второго начала термодинамики**. Эти соотношения показывают, в каком направлении могут происходить реальные процессы. Фактически здесь одновременно введены две связанные друг с другом величины, обладающие указанными выше свойствами: температура  $T$  как величина, задающая направление переноса тепла, и энтропия  $S$  как величина, определяемая неравенством (1.9). При этом, как видно из (1.9), определяется не сама энтропия  $S$ , а лишь ее изменение  $dS$ ; иными словами, энтропия (как и энергия) определяется как величина, содержащая произвольную константу. Обычно это несущественно, так как представляют физический интерес только изменения  $S$ . Тем не менее, эта неопределенность легко разрешается (как и в случае энергии), если приписать определенному состоянию системы нулевую энтропию (**третье начало термодинамики** строго определяет такое состояние). Температура же вводится как некоторая абсолютная положительная величина.

Соотношение (1.9a) является отражением того опытного факта, что теплота всегда необратимо передается от более нагретого тела (с более высокой температурой) к телу более холодному, и энтропия при этом возрастает. Действительно, если от тела с температурой  $T_1$  передать тепло  $\delta Q > 0$  телу с температурой  $T_2 < T_1$ , то энтропия



первого уменьшится на  $\delta Q/T_1$ , а энтропия второго увеличится на  $\delta Q/T_2$ . Поэтому суммарное изменение энтропии больше нуля:  $dS = \delta Q (1/T_2 - 1/T_1) > 0$ , как это и следует из формулы (1.9а) для необратимого процесса.

Итак, при любом самопроизвольном (реальном) процессе *в изолированной системе энтропия со временем возрастает*, достигая максимума, соответствующего равновесному состоянию.

Имеется еще несколько равносильных формулировок второго начала. Приведем наиболее известные из них.

1. *Формулировка Р. Клаузиуса: переход тепла от более холодного тела к более нагретому требует затраты работы.*

2. *Формулировка М. Планка и У. Кельвина (У. Томсон): невозможен циклически действующий механизм, единственным результатом функционирования которого было бы совершение работы за счет охлаждения теплового резервуара* (такой механизм Кельвин назвал *вечным двигателем второго рода*, откуда вытекает еще одна часто используемая формулировка второго начала термодинамики, гласящая о том, что *в природе невозможен вечный двигатель второго рода*). В последней формулировке речь фактически идет о невозможности полного превращения взятого у тела тепла в механическую работу. Эквивалентность приведенных формулировок почти очевидна. Действительно, если бы мы смогли получить тепло от некоторого тела и совершить за его счет работу (полностью переведа это тепло в механическую работу), то тогда с помощью трения можно было бы эту работу снова превратить в тепло и передать другому телу, имеющему более высокую температуру. Итогом стал бы перенос тепла от более холодного к более горячему, что противоречит второму началу.

Физическое обоснование существования энтропии как функции состояния носит статистический характер и сводится к подсчету количества допустимых микросостояний  $g$ , соответствующих данному макросостоянию системы (*статистического веса*, или, как часто говорят, *статвеса*) системы.

Энтропия равна логарифму статвеса:

$$S = \ln g. \quad (1.10)$$

Данное принципиально важное соотношение впервые было получено Л. Больцманом, а также М. Планком. Возрастание энтропии при необратимых процессах обусловлено просто переходом системы в более вероятное состояние (приложение 1.1). Интересно, что термодинамическое и статистическое определения энтропии совершенно равнозначны (что неочевидно). Поясним качественно: тот факт, что при сообщении системе тепла энтропия последней возрастает, с точки зрения статистической физики связан с увеличением хаотичности распределения молекул или атомов по микросостояниям — это увеличивает статвес. Кроме того, легко понять, что добавление тепла  $Q$

при высокой температуре (т. е. при высокой внутренней энергии системы) меньше влияет на ее тепловое состояние, чем добавление такого же тепла при низкой температуре; отсюда понятно наличие  $T$  в знаменателе выражения для энтропии.

Математически существование энтропии как функции состояния обычно демонстрируется путем нахождения ее полного дифференциала, а именно, доказывается (например, с помощью обратимого кругового процесса), что  $\delta Q/T$  есть полный дифференциал некоторой функции состояния, которая после завершения кругового процесса возвращается к первоначальному значению. Эта функция и есть энтропия. Фактически доказывается, что  $1/T$  есть интегрирующий множитель для функции  $Q$ .

Для обратимого (но не бесконечно малого) процесса указанное выше соотношение  $dS = \delta Q/T$  переходит в равенство

$$\Delta S = \Sigma(Q/T), \quad (1.11)$$

а для обратимого кругового процесса (обратимого цикла) имеет место равенство

$$\Sigma(Q/T) = 0. \quad (1.11a)$$

Итак, энергия — это основной предмет первого начала термодинамики, энтропия — предмет второго начала. Примеры вычисления энтропии для различных систем будут приведены ниже.

Теперь можно ввести понятие *термодинамической температуры*. Впервые это было сделано Кельвином в следующем определении:

$$1/T = (\partial S / \partial U)_V. \quad (1.12)$$

Индекс « $V$ » здесь означает постоянство объема. Ниже мы будем широко пользоваться такими индексами при частных производных: например,  $(\partial U / \partial T)_p$  — это производная от внутренней энергии по температуре при постоянном давлении. Требование постоянства объема в (1.12) существенно: если объем меняется, то это может сказаться на состоянии окружающей среды, и, следовательно, для определения температуры следовало бы рассматривать все тела, соприкасающиеся с нашей системой.

В равновесных системах термодинамическая температура совпадает с абсолютной температурой и обычно называется просто температурой или температурой по шкале Кельвина.

Из уравнения (1.12) следует, что термодинамическая температура имеет размерность энергии. Применение таких единиц температуры как кельвин или градус связано только с устоявшейся традицией; по этой причине во многих термодинамических формулах можно вместо  $T$  встретить произведение  $k_B T$  вместо  $T$ . Множитель  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$  Дж/К (константа Больцмана) просто переводит температуру, выраженную в кельвинах, в энергетическую шкалу.

Новый учебник химической термодинамики написан в соответствии с современными университетскими программами для химиков и химиков-технологов. Он содержит представительное описание основ термодинамической науки наряду с более сжатым изложением вопросов фазовых и химических равновесий, теории растворов, электрохимической термодинамики и начал термодинамики поверхностных явлений. В книге использован материал лекций, которые автор читал на протяжении ряда лет студентам 2-го и 3-го курсов РХТУ им. Д. И. Менделеева. Учебник отличают конкретность и краткость, точность формулировок, отсутствие общих слов и пространных рассуждений. Благодаря этому автору удалось в книге небольшого объема изложить большую часть современного курса физической химии. В то же время книгу нельзя рассматривать как краткое пособие – это полноценный учебник. Приведены задачи с решениями.



#### **Юлий Давидович Гамбург**

Ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, доктор химических наук, профессор, автор монографий «Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов», «Теория и практика электроосаждения металлов» (совместно с Дж. Зангари), «Физико-химические основы электрохимии» (совместно с Ю. Я. Лукомским), справочника «Гальванические покрытия», более 170 научных публикаций и ряда изобретений в области электрохимической технологии.

ISBN 978-5-906828-74-3



9 785906 828743