



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к пятому изданию . . . . .	3
<b>Глава I. Основы химической термодинамики . . . . .</b>	<b>5</b>
§ 1. Основные понятия термодинамики . . . . .	6
§ 2. Уравнения состояния . . . . .	11
§ 3. Первый закон термодинамики. Термохимия . . . . .	22
§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия . . . . .	36
§ 5. Термодинамические потенциалы . . . . .	48
<b>Глава II. Приложения химической термодинамики . . . . .</b>	<b>59</b>
§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов . . . . .	59
§ 7. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Однокомпонентные системы. . . . .	88
§ 8. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы . . . . .	102
§ 9. Химическое равновесие. . . . .	122
§ 10. Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работы . . . . .	136
<b>Глава III. Электрохимия . . . . .</b>	<b>154</b>
§ 11. Термодинамика растворов электролитов. . . . .	154
§ 12. Электропроводность растворов электролитов . . . . .	163
§ 13. Электрохимические цепи. . . . .	172
<b>Глава IV. Статистическая термодинамика . . . . .</b>	<b>181</b>
§ 14. Основные понятия и постулаты статистической термодинамики. . . . .	181
§ 15. Общие соотношения между статистическими и термодинамическими функциями . . . . .	197
§ 16. Статистическая термодинамика идеальных и реальных систем . . . . .	206
<b>Глава V. Химическая кинетика . . . . .</b>	<b>222</b>
§ 17. Основные понятия химической кинетики . . . . .	222
§ 18. Кинетика реакций целого порядка . . . . .	232
§ 19. Методы определения порядка реакции. . . . .	238
§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций . . . . .	241
§ 21. Кинетика сложных реакций. . . . .	249
§ 22. Приближенные методы химической кинетики . . . . .	261
§ 23. Катализ . . . . .	265
§ 24. Кинетика реакций в конденсированной фазе. . . . .	283

---

§ 25. Фотохимические реакции . . . . .	290
§ 26. Теория активных столкновений . . . . .	298
§ 27. Теория активированного комплекса . . . . .	306
§ 28. Химическая динамика . . . . .	318
Глава VI. Элементы неравновесной термодинамики . . . . .	324
§ 29. Линейная неравновесная термодинамика . . . . .	324
§ 30. Сильно неравновесные системы . . . . .	329
Литература . . . . .	335
Предметный указатель . . . . .	338

# ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

Физическая химия — фундамент современной химической науки, необходимый для понимания ее законов и описания строения, структуры, многообразия превращений химических веществ. Именно физическая химия объясняет, почему и по каким механизмам протекают химические реакции.

Предлагаемый вниманию читателей учебник по физической химии предназначен для студентов и преподавателей университетов и вузов химического направления. Он обобщает многолетний опыт преподавания физической химии студентам естественно-научных факультетов Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Учебник состоит из двух частей. В шести главах (I–VI) изложены основные разделы курса физической химии (за исключением коллоидной химии и строения молекул, которые в МГУ и в большинстве других университетов имеют статус самостоятельных курсов).

Пятое издание значительно переработано и дополнено. Изменения коснулись в основном части 1 (теоретического материала). В ранних изданиях изложен только материал, необходимый для решения задач. В последующих изданиях теоретические разделы приобрели самостоятельный характер, изложение стало более строгим и логичным. Важно, что постоянно прослеживаются связи практических приложений физической химии с фундаментальными теоретическими положениями. Наибольшей переработке подверглись главы, посвященные химической термодинамике и кинетике: существенно расширены разделы, касающиеся термодинамических свойств растворов и поверхностных явлений, дано более полное описание фазовых переходов, переработаны параграфы, касающиеся катализа и кинетических теорий, добавлен параграф, посвященный кинетике реакций в конденсированных системах.

Часть 2 с задачами и вопросами почти не претерпела изменений. Для удобства преподавателей в этот же том включены теоретические вопросы для коллоквиумов и зачетов и варианты контрольных работ различного уровня сложности, что позволит использовать материал не только на химических, но и на смежных факультетах. Для большинства тем приведено по 20–30 задач различной степени сложности и по несколько примеров их решения. Во всех разделах мы стремились по возможности комбинировать расчетные и смысловые задачи. Ко всем расчетным задачам даны ответы или указания к решению.

Мы ставили задачу сделать этот учебник по возможности самодостаточным. Поэтому включили в часть 2 после задач, распределенных по главам, приложе-

ние с таблицами физико-химических данных и «математическим минимумом», необходимым для решения задач; приложение содержит также список основных физико-химических формул, который пригодится студентам для подготовки к контрольным работам, коллоквиуму или экзамену.

Для удобства навигации в учебнике в конце части I есть предметный указатель.

Мы надеемся, что этот учебник будет не только в традиционных курсах физической химии, но и в близких по содержанию курсах, например общей и неорганической химии, чему, конечно же, способствует разноплановость задач и различие их по уровню сложности.

Авторы будут признательны за любые замечания, пожелания и предложения, которые можно присылать по адресу:

**119991, Москва, В-234, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ** или по электронной почте:

vadim@educ.chem.msu.ru

ira@td.chem.msu.ru

kargov@phys.chem.msu.ru

nek@educ.chem.msu.ru

vvlunin@kge.msu.ru

*В. В. Еремин  
И. А. Успенская  
С. И. Каргов  
Н. Е. Кузьменко  
В. В. Лунин  
Май 2018 г.*

## Глава I

# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — наука, изучающая взаимные превращения теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика — один из трех основных разделов физической химии, в котором термодинамический метод применяют для анализа химических и физико-химических процессов. Термодинамический метод исследования представляет собой способ изучения систем, состоящих из большого числа частиц, в рамках которого оперируют величинами, характеризующими систему в целом (например, давление, объем, температура), при различных превращениях энергии без учета внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц. В отличие от строения вещества и химической кинетики, феноменологическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества, о скоростях и механизмах происходящих с ним превращений. Такое описание менее детально, но оно требует и значительно меньше исходных данных. Поэтому часто с помощью термодинамики удается описать сложные явления, анализ которых другими методами невозможен. Недостаток термодинамического описания заключается в том, что остается неясным вопрос о времени достижения равновесного состояния. Из-за кинетических ограничений равновесное состояние может быть не реализовано за тот реальный промежуток времени, в течение которого ведутся наблюдения за изучаемым объектом. Поэтому термодинамические прогнозы выполняются точно, если нет кинетических препятствий. Однако если при заданных условиях процесс термодинамически запрещен, то вывод о его невозможности является абсолютным, безусловным и окончательным.

Круг практических задач, решаемых с помощью термодинамических методов, очень широк. Металлургия, нефтехимия, неорганический и органический синтез, получение функциональных и конструкционных материалов, очистка лекарственных препаратов — это далеко не полный перечень тех областей, в которых используются результаты термодинамического прогноза. Термодинамические расчеты являются альтернативой дорогостоящему эксперименту, они позволяют сократить материальные и временные затраты при разработке новых материалов и технологических схем, с их помощью можно предсказать результат поведения веществ при очень высоких (или низких) температурах и давлениях, в агрессивных средах, в различных силовых полях.

Основным преимуществом термодинамики при решении прикладных задач является ее универсальность; интересующие объекты могут быть самыми разными, при этом способы прогнозирования их поведения оказываются одними и теми же.

## § 1. Основные понятия термодинамики

Объект изучения термодинамики — **термодинамическая система** — материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный контактировать, т. е. обмениваться энергией и (или) веществом, с другими телами. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые были выбраны в рамках используемой модели. Различают следующие системы:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых есть обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью **термодинамических свойств (переменных)**. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и термодинамические функции. Переменные, которые фиксированы условиями существования системы и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют *термодинамическими параметрами*. Различают переменные:

- *внешние*, которые определяются свойствами и обобщенными координатами системы в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружением, например массы или количества компонентов  $\mathbf{n}$ ,<sup>1)</sup> напряженность электрического поля  $E$ ; число таких переменных ограничено;
- *внутренние*, которые характеризуют свойства системы, например плотность  $\rho$ , внутренняя энергия  $U$ ; в отличие от внешних переменных, число таких свойств неограниченно;
- *экстенсивные*, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например объем  $V$ , энергия  $U$ , энтропия  $S$ , теплоемкость  $C$ ;
- *интенсивные*, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например температура  $T$ , плотность  $\rho$ , давление  $p$ . Отношение любых двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром, например мольный объем  $V_m$  или мольная доля  $x$ .

Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие *количественный состав* системы. В гомогенных однородных системах речь идет о химическом составе, а в гетерогенных — о химическом и фазовом составе. В закрытых системах состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между частями системы, в открытых — за счет переноса вещества через граничную поверхность. Чтобы охарактеризовать качественный и количественный состав системы, недостаточно указать ее элементный состав (атомы каких элементов и в каких количествах находятся в системе). Необходимо знать, из каких реальных веществ (молекул, ионов, комплексов и т. п.) состоит система. Эти вещества называют

<sup>1)</sup>  $\mathbf{n}$  — вектор состава, т. е.  $(n_1, \dots, n_k)$ .

составляющими. Выбор составляющих системы может быть не единственным, однако необходимо, чтобы

- с их помощью можно было описать любые возможные изменения в химическом составе каждой из частей системы;
- их количества удовлетворяли определенным требованиям, например условиям электронейтральности системы, материального баланса и т. п.

Составляющие и их количество могут изменяться при протекании химических реакций. Однако всегда можно выбрать некоторый минимальный набор веществ, достаточный для описания состава системы. Такие составляющие системы называют *независимыми составляющими* или *компонентами* (в качестве компонентов всегда можно выбрать химические элементы, образующие систему).

Среди термодинамических переменных выделяют *обобщенные силы* и *обобщенные координаты*. Обобщенные силы характеризуют состояние равновесия. К ним относят давление  $p$ , химический потенциал  $\mu$ , электрический потенциал  $\varphi$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ . Обобщенные силы — интенсивные параметры.

Обобщенные координаты — это величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. К ним относятся объем  $V$ , количество вещества  $n$ , электрический заряд  $e$ , площадь поверхности  $\Omega$ . Все обобщенные координаты — экстенсивные параметры.

Набор интенсивных термодинамических свойств определяет термодинамическое состояние системы. Различают следующие **состояния** термодинамических систем:

- *равновесное*, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии. При этом выделяют:

*устойчивое* (стабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние;

*метастабильное* состояние, которое отличается от устойчивого тем, что некоторые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;

Постоянство независимых переменных является также признаком *стационарного* состояния, которое в отличие от равновесного не является термодинамическим.<sup>1)</sup>

- *неравновесное (неустойчивое, лабильное)* состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.

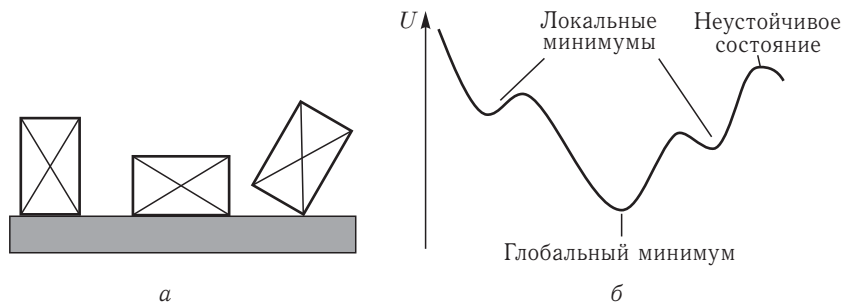
Различные состояния системы проиллюстрированы на рис. 1.1.а,б. В первом случае речь идет о механической интерпретации состояний, во втором — об энергетической. Особо следует подчеркнуть, что метастабильное состояние по сути не отличается от равновесного. Судить о том, какое из них реализуется, можно только в том случае, если достоверно известно состояние с наименьшей энергией. На практике такая ситуация встречается не так уж часто, поэтому в жизни мы имеем дело с химическими объектами, находящимися чаще всего

---

<sup>1)</sup> Некорректно приписывать термодинамические свойства системе, в которой есть потоки.



в метастабильном состоянии. При этом все теоретические положения и заключения, справедливые для устойчивого равновесия, выполняются и в случае метастабильного состояния системы.



**Рис. 1.1.** Устойчивые и неустойчивые состояния системы: (а) механическая интерпретация, (б) энергетическая диаграмма

Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одной из ее термодинамических переменных, называют термодинамическим **процессом**. Так как все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях, очевидно, что сформулированное определение относится только к равновесному процессу. Особенностью описания термодинамических процессов является то, что они рассматриваются не во времени, а в обобщенном пространстве независимых термодинамических переменных, т. е. характеризуются не скоростями изменения свойств, а величинами изменений. Процесс в термодинамике — это последовательность состояний системы, ведущая от одного, начального, набора термодинамических переменных к другому — конечному.

Различают следующие процессы:

- *самопроизвольные*, для осуществления которых не надо затрачивать энергию;

- *несамопроизвольные*, происходящие только при затрате энергии;

- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;

- *квазистатические*, или *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил (часто квазистатические процессы отождествляют с обратимыми);

- *необратимые*, или *неравновесные*, когда в результате процесса невозможно вернуть и систему, и ее окружение к первоначальному состоянию.

В ходе процесса некоторые переменные, характеризующие состояние системы, могут быть зафиксированы. В частности, различают изотермический ( $T = \text{const}$ ), изохорный ( $V = \text{const}$ ), изобарный ( $p = \text{const}$ ) и адиабатический ( $Q = 0$ ,  $\delta Q = 0$ ) процессы.

**Термодинамические функции** разделяют на

- *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;

• *функции процесса* (или *перехода*), значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы.

Примеры функций состояния: энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца  $F$ , энергия Гиббса  $G$ , энтропия  $S$ . Термодинамические переменные — объем  $V$ , давление  $p$ , температуру  $T$  — также можно считать функциями состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы. К функциям процесса относятся теплота  $Q$  и работа  $W$ .

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

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

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

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

Существует несколько способов аксиоматического построения термодинамики. В настоящем издании мы исходим из того, что выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе двух постулатов (исходных положений) и трех законов (начал) термодинамики.

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:

***любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.***

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает классическая термодинамика. Для описания систем галактического размера из-за наличия далекодействующих гравитационных сил приходится использовать особые подходы. Для микроскопических систем с малым числом частиц величины свойств могут оказаться сопоставимыми с размерами *флуктуаций*, в этом случае соотношения классической термодинамики также использовать нельзя. В статистической физике показано, что относительная величина флуктуаций термодинамических величин имеет порядок  $1/\sqrt{N}$ , где  $N$  — число частиц в системе. Если считать, что относительные значения свойства (например, концентрации) меньше  $10^{-9}$  невозможно обнаружить экспериментально, то нижний предел для числа частиц в термодинамической системе составляет  $10^{18}$ .

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют *релаксацией*. В основном постулате термодинамики ничего не говорится о времени релаксации, но утверждается, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, хотя длительность такого процесса никак не определена. В классической равновесной термодинамике **вообще нет времени**, но это отнюдь не означает, что при выводе термодинамических соотношений не используются никакие сведения о кинетике процесса. Дело в том, что кинетические условия присутствуют в любой термодинамической задаче уже на уровне формулировки основных понятий. Так, характеризуя систему как изолированную, мы по умолчанию предполагаем бесконечно малые скорости релаксации в большой системе, включающей интересующую нас систему и окружение, и наоборот, очень высокие скорости релаксации по всем переменным во внешней среде, чтобы обеспечить постоянство ее характеристик вдоль всей граничной поверхности.

Чтобы использовать термодинамику для анализа реальных процессов, необходимо выработать некоторые практические критерии, по которым можно было бы судить о завершенности процесса, т. е. достижении равновесного состояния. Состояние системы можно считать равновесным, если текущее значение переменной отличается от равновесного значения на величину, меньшую, чем ошибка, с которой эта переменная измеряется. Релаксационный процесс можно считать закончившимся, если наблюдаемое свойство системы остается неизменным в течение времени, сопоставимого со временем релаксации по этой переменной. Так как в системе одновременно могут протекать несколько процессов, при рассмотрении условий достижения равновесия надо сопоставлять времена релаксации по разным переменным. Очень часто неравновесная в целом система оказывается равновесной по отношению к процессам с малыми временами релаксации, и их термодинамическое описание оказывается вполне корректным. Примерами таких систем являются, например, равновесные химические реакции, протекающие в физически неравновесных средах: реакции при сгорании топлива в ракетных двигателях, реакции в турбулентных потоках жидкости, биохимические реакции в живых организмах и т. п.

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики, описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

***если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.***

На основе второго постулата вводится понятие *температуры* как особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон — это постулат о существовании температуры. Транзитивностью обладает не только тепловое, но и любое другое равновесие (механическое, диффузионное и т. п.), но в термодинамике постулируется только термическое равновесие, а выравнивание всех остальных интенсивных переменных на граничной (или контрольной) поверхности является следствием этого постулата и второго закона термодинамики.

Каждый из законов термодинамики имеет несколько эквивалентных формулировок. Первый закон, по сути, представляет собой закон сохранения энергии, он вводит функцию состояния — внутреннюю энергию — и указывает способы ее изменения (и измерения). Первый закон ограничивает круг процессов, осуществление которых возможно в принципе, но он ничего не говорит о том, какие из этих процессов протекают самопроизвольно и что представляет собой конечное состояние системы. Ответ на этот вопрос дает второй закон, который постулирует существование функции состояния — энтропии, по изменению которой можно судить о направлении процесса и его результате. Третий закон определяет численное значение энтропии при 0 К и тем самым указывает естественный уровень ее отсчета.

Современная формулировка первого закона термодинамики предложена Г. Гельмгольцем в 1847 г., но в скрытой форме она содержалась уже в работах Р. Майера (1841 г.) и Дж. Джоуля (1843 г.). Второй закон термодинамики и понятие энтропии были сформулированы в работах Р. Клаузиуса (1850 г.). Абсолютная шкала температур ( $T$ ) была введена В. Томсоном (Кельвином) (1848 г.), который в 1851 г. сформулировал второй закон независимо от Р. Кла-

узиуса. Но основы для формулировки второго закона были заложены еще раньше в работе С. Карно (1824 г.). М. Планк, опираясь на тепловую теорему В. Г. Нернста, сформулировал третий закон термодинамики, теоретическое обоснование которого было предложено Л. Больцманом.

Сложная, на первый взгляд, иерархическая структура понятий и определений, принятых в термодинамике, оказывается вполне понятной и логичной, если посмотреть, как она работает, например, при решении основной задачи химии — предсказании результата превращения взятых в определенных количествах исходных веществ, помещенных в заданные условия.

Любая интересующая нас система — некоторый «черный ящик», судить о том, что там происходит, можно, зная количества теплоты, вещества и работу, которыми система обменивается с окружением через граничную поверхность. Существование однозначной связи между равновесными внутренними свойствами системы и внешними свойствами окружения — следствие постулатов термодинамики. Наличие такой связи позволяет нам по заданным внешним переменным, которые поддаются контролю, рассчитать интересующие внутренние свойства. А это уже серьезный шаг в направлении ответа на поставленный вопрос, если определить, какие из многочисленных внутренних свойств наиболее информативны. Из всего многообразия внутренних свойств одним из самых важных для химии, пожалуй, является энтропия, так как именно по ее изменению можно судить о том, в каком направлении пойдет реакция в изолированной системе и какова глубина ее протекания (т. е. что представляет собой равновесная смесь). Химическая реакция есть результат обмена компонентами между составляющими веществами, поэтому на этом этапе возникает необходимость в получении сведений об абсолютных значениях энтропии всех веществ, которые могут образоваться в результате комбинации этих компонентов. Приборов, которые измеряли бы энтропию, не существует, значит, придется прибегнуть к соотношениям, которые устанавливали бы связь между энтропией и пропорциональными ей измеримыми свойствами. По сути, математический аппарат термодинамики, все соотношения в частных производных, с которыми приходится сталкиваться в этом курсе, ориентированы на то, чтобы можно было самым простым и доступным способом получить информацию о важных для практики, но неизмеримых свойствах системы.

## § 2. Уравнения состояния

Из постулатов термодинамики следует, что при равновесии внутренние переменные термодинамической системы являются функциями внешних переменных и температуры. Например, если система содержит  $K$  компонентов, занимает объем  $V$  и имеет температуру  $T$ , то при равновесии любые термодинамические характеристики этой смеси, такие как количества и концентрации образовавшихся соединений, число фаз, давление, теплоемкость, коэффициент термического расширения и др., являются функциями не более чем  $(K + 2)$  независимых переменных. Если же система закрытая, т. е. не может обмениваться веществом с окружением, то для описания ее свойств достаточно двух независимых переменных. Отсюда следует вывод о существовании **уравнения состояния** термодинамической системы, связывающего равновесные внутрен-

ние переменные с внешними переменными и температурой или внутренней энергией. В общем случае уравнение состояния имеет вид

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или } a = a(b, T), \quad (2.1)$$

где  $a$  — набор внутренних параметров,  $b$  — совокупность внешних параметров,  $T$  — температура. Если внутренним параметром является давление  $p$ , а внешним — объем  $V$ , то уравнение состояния

$$p = p(V, n, T) \quad (2.2.a)$$

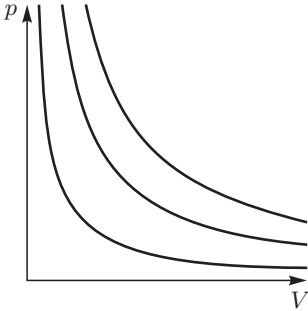
называют *термическим*. Если внутренним параметром является энергия, а внешним — объем, то уравнение состояния

$$U = U(V, n, T) \quad (2.2.б)$$

называют *калорическим*.

Количество независимых уравнений состояния равняется *вариантности* системы, т. е. числу независимых переменных, достаточных для описания термодинамического состояния равновесной системы (оно на единицу больше числа внешних переменных).

В случае закрытой системы в отсутствие внешних полей и поверхностных эффектов число внешних переменных равно 1 ( $V$ ), соответственно, число уравнений состояния равно 2. Если открытая система содержит  $K$  компонентов и ее объем может изменяться, то число внешних переменных составляет  $K + 1$ , а число уравнений состояния равно  $K + 2$ .



**Рис. 2.1.** Изотермы идеального газа

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то аппарат термодинамики позволяет определить все термодинамические свойства системы, т. е. получить ее полное термодинамическое описание, а значит, оценить результат любых процессов в этой системе. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно определить экспериментально. В главе 4 будет показано, как некоторые термические уравнения состояния выводятся с использованием представлений и методов статистической физики.

Самое простое уравнение состояния имеет идеальный газ — совокупность частиц точечного размера с нулевой потенциальной энергией взаимодействия:

$$pV = nRT, \quad (2.3.a)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная<sup>1)</sup>, или

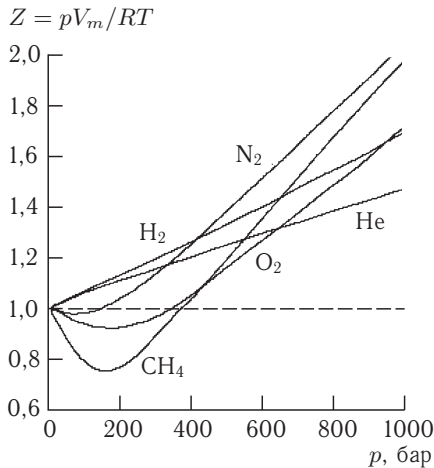
$$pV_m = RT, \quad (2.3.б)$$

где  $V_m = V/n$  — мольный объем газа (см. рис. 2.1).

<sup>1)</sup>  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 1,987 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа. При высоких давлениях и низких температурах (особенно когда газ близок к конденсации) отклонения от идеального поведения становятся значительными.

Удобной мерой неидеальности является **фактор сжимаемости**  $Z = pV_m/RT$ , для идеального газа  $Z = 1$  при любых условиях. На рис. 2.2 представлены факторы сжимаемости некоторых реальных газов как функции давления при 298 К (пунктир соответствует идеальному газу). Из рисунка видно, что при высоких давлениях для всех газов  $Z > 1$ , т. е. их труднее сжать, чем идеальный газ, поскольку в этой области между частицами преобладают силы отталкивания. При низких давлениях для некоторых газов  $Z < 1$ , что объясняется преобладанием межмолекулярного притяжения. При  $p \rightarrow 0$  эффект межмолекулярного взаимодействия исчезает, потому что длина свободного пробега молекул становится много больше расстояния между частицами, и для всех газов  $Z \rightarrow 1$ , т. е. в этих условиях все газы ведут себя почти идеально.



**Рис. 2.2.** Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К

Для описания реальных газов используют более сложные уравнения состояния, в которых межмолекулярные взаимодействия учитывают с помощью эмпирических параметров, индивидуальных для каждого газа. Все эти уравнения должны удовлетворять термодинамическим условиям устойчивости<sup>1)</sup> в критической точке:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.4)$$

и переходить в уравнение состояния идеального газа при  $p \rightarrow 0$ .

### Двухпараметрические кубические уравнения состояний

Наиболее известным уравнением, описывающим одновременно свойства и газа, и жидкости, является уравнение Ван-дер-Ваальса, предложенное им в 1873 г.

<sup>1)</sup> Вывод условий устойчивости приведен в § 5.

в диссертации «О непрерывности газообразных и жидких состояний»:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.5.a)$$

или

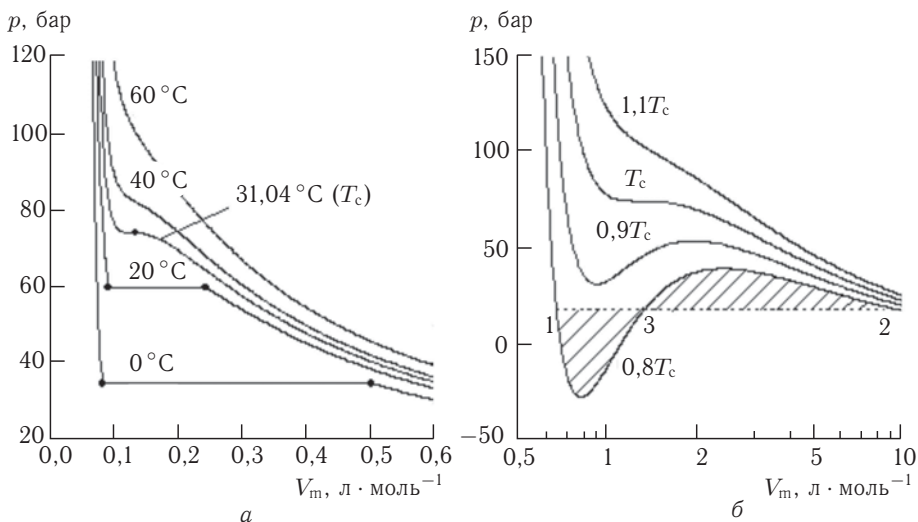
$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right) V_m - \frac{ab}{p} = 0, \quad (2.5.б)$$

где  $a$  и  $b$  — константы, учитывающие действие сил притяжения и отталкивания между молекулами. Параметр  $b$  называют эффективным молекулярным объемом, он приблизительно равен учетверенному собственному объему молекул.

Уравнение (2.5) — кубическое и, следовательно, имеет или три действительных, или один действительный и два мнимых корня. При наличии трех действительных корней средний корень физического смысла не имеет, поскольку находится на участке кривой, соответствующем условию термодинамической неустойчивости системы

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0.$$

Значение меньшего корня уравнения (2.5) принимают за удельный объем жидкой фазы (точка 1 на рис. 2.3.б), большего — за объем пара (точка 2



**Рис. 2.3.** Изотермы  $\text{CO}_2$ : (а) экспериментальные; (б) рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса

на рис. 2.3.б); соединяющий их горизонтальный отрезок отвечает состоянию, когда жидкость и пар находятся в равновесии. Соответствующее значение  $p$  называют *давлением насыщенного пара* жидкости при данной температуре.<sup>1)</sup> Горизонтальный отрезок отсекает на расчетной волнообразной изотерме Ван-дер-Ваальса два участка одинаковой площади (*построение Максвелла*), отмеченные штриховкой на рис. 2.3.б. Любая точка на этом отрезке отображает

<sup>1)</sup> Далее в тексте оно будет обозначено как  $p^s$ , чтобы не путать с обычным давлением.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Вопросы и задачи к главе 1</b> . . . . .	3
§ 1. Основные понятия термодинамики . . . . .	3
§ 2. Уравнения состояния . . . . .	4
§ 3. Первый закон термодинамики. Термохимия . . . . .	8
§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия . . . . .	19
§ 5. Термодинамические потенциалы . . . . .	25
<b>Вопросы и задачи к главе 2</b> . . . . .	34
§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов . . . . .	34
§ 7. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Однокомпонентные системы . . . . .	44
§ 8. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы . . . . .	50
§ 9. Химическое равновесие. . . . .	60
§ 10. Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работ . . . . .	68
<b>Вопросы и задачи к главе 3</b> . . . . .	74
§ 11. Термодинамика растворов электролитов. . . . .	74
§ 12. Электропроводность растворов электролитов . . . . .	77
§ 13. Электрохимические цепи. . . . .	82
<b>Вопросы и задачи к главе 4</b> . . . . .	88
§ 14. Основные понятия и постулаты статистической термодинамики. . . . .	88
§ 15. Общие соотношения между статистическими и термодинамическими функциями . . . . .	93
§ 16. Статистическая термодинамика идеальных и реальных систем . . . . .	97
<b>Вопросы и задачи к главе 5</b> . . . . .	108
§ 17. Основные понятия химической кинетики . . . . .	108
§ 18. Кинетика реакций целого порядка . . . . .	112
§ 19. Методы определения порядка реакции. . . . .	118
§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций . . . . .	125
§ 21. Кинетика сложных реакций. . . . .	130
§ 22. Приближенные методы химической кинетики . . . . .	139
§ 23. Катализ . . . . .	150
§ 24. Кинетика реакций в конденсированной фазе. . . . .	162
§ 25. Фотохимические реакции . . . . .	165
§ 26. Теории активных столкновений . . . . .	171
§ 27. Теория активированного комплекса . . . . .	174
<b>Вопросы и задачи к главе 6</b> . . . . .	183
§ 28. Линейная неравновесная термодинамика . . . . .	183
§ 29. Сильно неравновесные системы . . . . .	186



---

<b>Варианты контрольных работ</b> . . . . .	190
Тема «Основы химической термодинамики» . . . . .	190
Тема «Приложения химической термодинамики» . . . . .	192
Тема «Электрохимия» . . . . .	193
Тема «Статистическая термодинамика» . . . . .	194
Тема «Химическая кинетика» . . . . .	195
<b>Приложения</b> . . . . .	199
Приложение I. Единицы измерения физических величин . . . . .	199
Приложение II. Фундаментальные физические постоянные . . . . .	199
Приложение III. Таблицы физико-химических данных . . . . .	200
Приложение IV. Математический минимум . . . . .	215
Приложение V. Основные физико-химические формулы . . . . .	224
Приложение VI. Литература . . . . .	239
Приложение VII. Интернет-ресурсы . . . . .	240
<b>Ответы</b> . . . . .	242

# ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1

## § 1. Основные понятия термодинамики

### ВОПРОСЫ

1. По каким признакам термодинамические переменные подразделяют на а) внутренние и внешние, б) независимые переменные и термодинамические функции, в) экстенсивные и интенсивные?

2. По каким формальным признакам можно различить функции состояния и функции процесса?

3. Что общего и в чем различие а) устойчивого и метастабильного состояний системы, б) стационарного и равновесного состояний?

4. Для каких типов систем нельзя использовать понятие «термодинамические свойства»?

5. С чем связана проблема использования представлений феноменологической термодинамики при описании наноразмерных объектов?

6. В каких случаях можно использовать термодинамический подход при описании сильно неравновесных систем?

7. Что представляет собой процесс релаксации, и как время релаксации учитывается при описании термодинамической системы? Приведите примеры систем со временем релаксации порядка а) секунд; б) часов; в) десятилетий.

8. Какие равновесия обладают свойством транзитивности?

### ПРИМЕРЫ

**Пример 1-1.** Покажите, что в общем случае теплота является функцией процесса.

*Решение.* При равновесии внутренняя энергия закрытой системы является однозначной функцией внешних переменных  $b$  и температуры  $T$ :  $U(T, b)$ . Если в качестве внешней переменной рассматривать только объем (т. е. исключить остальные виды работы), то для закрытой системы можно записать:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Согласно 1-му закону термодинамики,

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

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

Если бы теплота была функцией состояния, должны были быть равны смешанные производные

$$\left( \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} \right) \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial T} \right).$$

Приравнивание их приводит к физически неверному выводу

$$\frac{\partial p}{\partial T} = 0,$$

который противоречит всем имеющимся уравнениям состояния. Следовательно, теплота — функция процесса.

## ЗАДАЧИ

**1-1.** Приведите пример термодинамического процесса, который может совершаться как обратимо, так и необратимо. Назовите для этого процесса по одной функции состояния и процесса.

**1-2.** Приведите пример обратимого, но неравновесного термодинамического процесса.

**1-3.** Приведите примеры веществ, устойчивые и метастабильные состояния которых существуют при комнатной температуре.

**1-4.** Приведите примеры веществ, практически важные функциональные свойства которых проявляются только в метастабильном или неустойчивом состоянии.

**1-5.** Изменение теплоты в зависимости от температуры и объема в некоторой системе описывается уравнением

$$\delta Q = C \cdot dT + \frac{RT}{V} dV$$

( $C$  и  $R$  — постоянные). Является ли теплота функцией состояния в данном случае? Ответ обоснуйте.

**1-6.** Зависимость теплоты некоторого процесса от температуры и давления описывается выражением

$$\delta Q = \frac{RT}{p} dp - R dT.$$

Является ли теплота функцией состояния в данном случае?

## § 2. Уравнения состояния

### ВОПРОСЫ

**1.** Перечислите основные достоинства и недостатки двухпараметрических кубических уравнений состояния по сравнению с уравнением в вириальной форме.

**2.** Объясните, почему  $B$ -усеченное вириальное уравнение состояния нельзя использовать для описания критических явлений.

**3.** Объясните, почему при построении Максвелла площади, отсекаемые линией давления насыщенного пара на изотерме Ван-дер-Ваальса, должны быть одинаковы.

4. Предложите способ определения давления насыщенного пара, объема жидкости и газа для вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

5. Приведите примеры особенностей в поведении свойств вещества вблизи критической точки.

6. В чем практическая значимость принципа (закона) соответственных состояний?

7. Что представляют собой термические коэффициенты, и какие из них можно определить экспериментально?

### ПРИМЕРЫ

**Пример 2-1.** Докажите, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

*Решение.* Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

При больших объемах вторым слагаемым в правой части можно пренебречь:  $a/V_m^2 \rightarrow 0$ . В знаменателе первого слагаемого можно пренебречь постоянной  $b$ :  $V_m - b \rightarrow V_m$ . В пределе получаем уравнение состояния идеального газа:

$$p \xrightarrow{V_m \rightarrow \infty} \frac{RT}{V_m}.$$

**Пример 2-2.** Найдите вириальные коэффициенты  $B_i$  для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

*Решение.* В уравнении Ван-дер-Ваальса выделим множитель  $RT/V$ :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m} \left( \frac{1}{1 - (b/V_m)} - \frac{a}{RTV_m} \right).$$

Если разложить первое слагаемое в скобке в ряд по степеням  $b/V_m$ , получим:

$$p = \frac{RT}{V_m} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{b}{V_m} \right)^n - \frac{a}{RTV_m} \right).$$

Из этого разложения следует, что второй вириальный коэффициент газа Ван-дер-Ваальса зависит от температуры:

$$B_2 = b - \frac{a}{RT},$$

а остальные постоянны:  $B_n = b^{n-1}$ .

**Пример 2-3.** Найдите критические параметры и приведенное уравнение состояния для газа Дитеричи.

*Решение.* Запишем уравнение Дитеричи в виде

$$p(V_m - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$$

и продифференцируем левую и правую части этого уравнения два раза по объему при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (V_m - b) + 2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \cdot \left(\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3}\right).$$

Далее учтем, что в критической точке первая и вторая производные равны нулю:

$$\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} = 0,$$

откуда находим:

$$T_c V_c = \frac{a}{2R}.$$

Если обе части уравнения состояния один раз продифференцировать по объему, то с учетом равенства нулю первой производной можно найти второе соотношение между критическими объемом и температурой:

$$p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (V - b) = \frac{a}{RTV^2} RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) = \frac{ap(V - b)}{RTV^2},$$

откуда

$$RT_c V_c^2 = a(V_c - b).$$

Подставляя сюда первое найденное соотношение для критических параметров, получим:

$$V_c = 2b, \quad c = \frac{a}{4Rb}.$$

И, наконец, подставляя эти параметры в уравнение состояния, находим критическое давление:

$$p_c = \frac{a}{4b^2 e^2}.$$

Для вывода приведенного уравнения состояния подставим в уравнение Дитеричи приведенные переменные:

$$p = p_r \frac{a}{4b^2 e^2}, \quad V = 2bV_r, \quad T = T_r \frac{a}{4Rb}.$$

В результате получаем приведенное уравнение Дитеричи, не содержащее индивидуальных параметров:

$$p_r(2V_r - 1) = T_r \cdot \exp\left(2 - \frac{2}{V_r T_r}\right).$$

**Пример 2-4.** Выведите уравнение состояния кристаллического вещества, если известны термические коэффициенты  $\alpha = \frac{a + cp}{V_0}$  и  $\beta = \frac{b - cT}{V_0}$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — некоторые постоянные.

*Решение.* Запишем уравнение состояния данной фазы в дифференциальной форме:

$$dV = \alpha V_0 dT - \beta V_0 dp = \frac{a + cp}{V_0} V_0 dT - \frac{b - cT}{V_0} V_0 dp = (a + cp)dT + (cT - b)dp.$$

Чтобы проинтегрировать это выражение, надо выяснить, является ли  $dV$  полным дифференциалом, т. е. выполняется ли равенство смешанных производных:

$$\frac{\partial(cT - b)}{\partial T} = \frac{\partial(a + cp)}{\partial p} \Leftrightarrow c = c.$$

Далее проводим интегрирование по температуре с постоянной интегрирования  $\varphi$ , зависящей от давления:  $V = aT + cTp + \varphi(p)$ . Дифференцируя полученное

уравнение по  $p$  и учитывая выражение для  $dV$ , получаем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = cT - b = cT + \left(\frac{\partial \varphi(p)}{\partial p}\right)_T \Leftrightarrow -b = \left(\frac{\partial \varphi(p)}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \varphi(p) = bp + \text{const.}$$

Следовательно,  $V = aT + cTp - bp + \text{const.}$  При  $T, p = 0$   $V_0 = \text{const.}$

Окончательно:

$$V = V_0 + aT + cTp - bp.$$

## ЗАДАЧИ

**2-1.** С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените критические температуру, объем и давление  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ . Сравните полученные результаты со справочными данными из баз [webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov) и [webdocs.asu.edu](http://webdocs.asu.edu).

**2-2.** С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените критические температуру, объем и давление 1,6-гептадиена. Сравните полученные результаты со справочными данными из базы [webdocs.asu.edu](http://webdocs.asu.edu)

**2-3.** С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените температуру кипения  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  и давление его насыщенного пара при 298 и 323 К. Сравните полученные результаты со справочными данными из баз [webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov) и [webdocs.asu.edu](http://webdocs.asu.edu).

**2-4.** С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените температуру кипения и энтальпию испарения  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ . Сравните полученные результаты со справочными данными из базы [webdocs.asu.edu](http://webdocs.asu.edu).

**2-5.** Получите аналитическое выражение для расчета фактора сжимаемости газа, описываемого уравнением состояния Редлиха-Квонга.

**2-6.** Относительная влажность воздуха в комнате объемом  $500 \text{ м}^3$  при 298 К равна 87%. Давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 0,0313 атм. Рассчитайте массу воды, находящейся в воздухе в виде пара.

**2-7.** Давление насыщенного пара ртути при 300 К равно 0,002 Торр. Плотность воздуха при этой температуре равна  $1,18 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . Рассчитайте: а) концентрацию паров ртути в воздухе в  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ; б) массовое содержание ртути в воздухе в миллионных долях ( $\text{млн}^{-1}$ ).

**2-8.** Докажите, что при больших объемах уравнение Дитеричи переходит в уравнение состояния идеального газа.

**2-9.** Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса в вириальной форме.

**2-10.** Используя вириальные разложения (2.10) (см. ч. 1), найдите связь между вириальными коэффициентами  $B_2$ ,  $B_3$  и  $B'_2$ ,  $B'_3$ .

**2-11.** Найдите критические параметры и приведенные уравнения состояния для газов: а) Ван-дер-Ваальса; б) Бертло.

**2-12.** Предложено следующее уравнение состояния (для одного моля):

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}.$$

Выразите критические параметры через постоянные  $B$  и  $C$  и найдите фактор сжимаемости  $pV/RT$  в критической точке.

**2-13.** При 250 К и 15 атм мольный объем газа на 12% меньше величины, рассчитанной по уравнению состояния идеального газа. Рассчитайте: а) фактор сжимаемости при этих условиях, б) мольный объем газа. Какие силы преобладают в этом случае — притяжения или отталкивания?

**2-14.** В некотором промышленном процессе азот нагревают до температуры 500 К в реакторе постоянного объема 1,000 м<sup>3</sup>. Первоначально реактор заполняют азотом при 300 К и 100 атм. Масса газа равна 92,4 кг. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, определите приблизительное давление газа в реакторе при рабочей температуре 500 К. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1 (приложение III).

**2-15.** Плотность водяного пара при 327,6 атм и 776,4 К равна 133,2 г · л<sup>-1</sup>: а) определите мольный объем воды ( $V_m$ ) и фактор сжимаемости ( $Z$ ); б) рассчитайте  $Z$  из уравнения Ван-дер-Ваальса. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1 (приложение III).

**2-16.** Предположим, что 10,0 моль C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> поместили в сосуд объемом 4,860 л при 27 °С. Оцените величину давления, создаваемого этаном, исходя из уравнения состояния: а) идеального газа, б) газа Ван-дер-Ваальса. Используя результаты расчетов, определите значения фактора сжимаемости. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1 (приложение III).

**2-17.** Некоторый газ подчиняется уравнению состояния газа Ван-дер-Ваальса с  $a = 0,76 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$ . Было найдено, что его объем равен  $4,00 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при 288 К и 4,0 МПа. Используя эти данные, рассчитайте значение параметра  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса. Чему равен фактор сжимаемости этого газа при обычных температуре и давлении?

**2-18.** Критические объем и давление некоторого газа равны 160 см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> и 40 атм соответственно. Оцените критическую температуру, считая, что газ подчиняется уравнению состояния Бертло. Оцените радиус молекулы газа, если она имеет сферическую форму.

**2-19.** Покажите, что уравнение Ван-дер-Ваальса приводит к  $Z < 1$  и  $Z > 1$ , и укажите условия, при которых выполняются эти неравенства.

## § 3. Первый закон термодинамики. Термохимия

### ВОПРОСЫ

1. Какие виды энергии не рассматриваются в рамках феноменологической термодинамики?

2. Переход термодинамической системы из состояния I в состояние II может быть проведен обратимым и необратимым способом. Как соотносятся при этом изменения внутренней энергии, теплоты и работы этих процессов?

3. Два газа — одноатомный и двухатомный — расширяются адиабатически и обратимо. Не проводя вычислений, оцените, для какого газа работа расширения больше, если их количества одинаковы, а температура понизилась на одну и ту же величину.

4. Энтальпия какого газа — метана или этана — увеличится в большей степени, если одинаковые количества газов нагреть от 300 до 350 К при постоянном давлении?

5. В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода с образованием воды. Изменятся ли внутренняя энергия и энтальпия этой системы?

6. В каких случаях для химической реакции можно пренебречь разницей между  $\Delta_r U$  и  $\Delta_r H$ ?

7. Что называется тепловым эффектом химической реакции?

8. Объясните, почему при наличии в системе дополнительных видов работы, помимо работы расширения, нельзя использовать закон Гесса. Какие дополнительные условия должны быть наложены на систему, чтобы закон Гесса был справедлив и в этом случае?

9. Почему при записи стандартных термодинамических функций кристаллических веществ принято указывать фазовое состояние вещества?

10. Энтальпию одной и той же реакции при 298 К рассчитали, используя сведения о стандартных энтальпиях образования и энергиях связи участников реакции. Объясните, в чем причина расхождения полученных значений.

### ПРИМЕРЫ

**Пример 3-1.** Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л при давлении 196 кПа.

*Решение.*  $p_1 = p_2 = 196$  кПа,  $V_1 = 5$  л,  $V_2 = 10$  л. Начальная и конечная температуры:  $T_1 = p_1 V_1 / nR$ ,  $T_2 = p_2 V_2 / nR$ . Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой ( $C_V = (3/2)nR$  — идеальный одноатомный газ):

$$\begin{aligned} \Delta U = C_V(T_2 - T_1) &= \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \\ &= \frac{3}{2} \cdot (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

*Ответ.* 1470 Дж.

**Пример 3-2.** Один моль ксенона, находящийся при 25 °С и 2 атм, расширяется адиабатически: а) обратимо до 1 атм, б) против давления 1 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае?

*Решение.* а) Исходный объем ксенона ( $n = 1$ ):

$$V_1 = nRT_1/p_1 = 0,082 \cdot 298/2 = 12,2 \text{ л.}$$

Конечный объем можно найти из уравнения адиабаты (для одноатомного идеального газа  $\gamma = C_p/C_V = 5/3$ ):

$$\begin{aligned} p_1 V_1^{5/3} &= p_2 V_2^{5/3}, \\ V_2 &= V_1 \cdot (p_1/p_2)^{3/5} = 12,2 \cdot 2^{3/5} = 18,5 \text{ л.} \end{aligned}$$

Конечную температуру находим по уравнению состояния идеального газа ( $p_2 = 1$  атм):

$$T_2 = p_2 V_2 / nR = 18,5 / 0,082 = 225 \text{ К.}$$

б) При необратимом расширении против постоянного внешнего давления уравнение адиабаты неприменимо, поэтому надо воспользоваться первым законом термодинамики. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$$-W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2),$$



где  $n = 1$ ,  $C_V = 3/2R$  (одноатомный идеальный газ). Работа расширения против постоянного внешнего давления  $p_2$  равна:

$$-W = p_2(V_2 - V_1) = nRT_2 - p_2V_1.$$

Приравнивая последние два выражения, находим температуру  $T_2$ :

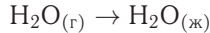
$$T_2 = (nC_V T_1 + p_2 V_1) / (nC_V + nR) = 238 \text{ К.}$$

Температура выше, чем при обратимом расширении, так как в случае обратимого процесса совершается большая работа, расходуется больше внутренней энергии и температура понижается на большую величину.

*Ответ.* а) 225 К; б) 238 К.

**Пример 3-3.** Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при  $100^\circ\text{C}$ . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при  $100^\circ\text{C}$  равна  $2260 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ .

*Решение.* В процессе



произошло обратимое сжатие газа при постоянном давлении  $p = 1 \text{ атм}$  от объема  $V_1 = nRT/p = 0,082 \cdot 373 = 30,6 \text{ л}$  до объема одного моля жидкой воды  $V_2 \approx 0,018 \text{ л}$ . Работа сжатия при постоянном давлении равна

$$W = -p(V_2 - V_1) \approx pV_1 = 101,3 \text{ кПа} \cdot 30,6 \text{ л} = 3100 \text{ Дж.}$$

При испарении одного моля воды затрачивается теплота  $2260 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж}$ , а при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

$$Q = -40700 \text{ Дж.}$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону термодинамики:

$$\Delta U = Q + W = -40700 + 3100 = -37600 \text{ Дж,}$$

а изменение энтальпии — через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U - W = Q = -40700 \text{ Дж.}$$

Изменение энтальпии равно теплоте, так как процесс происходит при постоянном давлении.

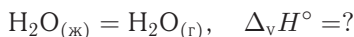
*Ответ.*  $W = 3100 \text{ Дж}$ ,  $Q = \Delta H = -40700 \text{ Дж}$ ,  $\Delta U = -37600 \text{ Дж}$ .

**Пример 3-4.** Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при  $298 \text{ К}$  равны  $-285,8$  и  $-241,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

*Решение.* Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:



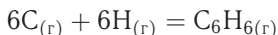
Тогда, согласно закону Гесса,

$$\Delta H_1^\circ + \Delta_{\text{в}}H^\circ = \Delta H_2^\circ,$$

откуда  $\Delta_{\text{в}}H^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

*Ответ.* 44,0 кДж · моль<sup>-1</sup>.

**Пример 3-5.** Рассчитайте энтальпию реакции



а) по энтальпиям образования; б) по энергиям связи в предположении, что расположение двойных связей в молекуле  $\text{C}_6\text{H}_6$  фиксировано.

*Решение.* а) Энтальпии образования (в кДж · моль<sup>-1</sup>) находим в приложении III (табл. П-5, П-6):  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}) = 82,93$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(\text{г})}) = 716,68$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_{(\text{г})}) = 217,97$ . Энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H^\circ = 82,93 - 6 \cdot 716,68 - 6 \cdot 217,97 = -5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

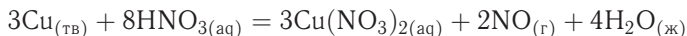
б) В данной реакции химические связи не разрываются, а только образуются. В приближении фиксированного расположения двойных связей молекула  $\text{C}_6\text{H}_6$  содержит 6 связей С-Н, 3 связи С-С и 3 связи С=C. Энергии связей (в кДж · моль<sup>-1</sup>) (Приложение III, табл. П-4):  $E(\text{C}-\text{H}) = 412$ ,  $E(\text{C}-\text{C}) = 348$ ,  $E(\text{C}=\text{C}) = 612$ . Энтальпия реакции равна:

$$\Delta_r H^\circ = -(6 \cdot 412 + 3 \cdot 348 + 3 \cdot 612) = -5352 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Разница с точным результатом  $-5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  обусловлена тем, что в молекуле бензола нет одинарных связей С-С и двойных связей С=C, а есть 6 ароматических связей  $\text{C} \cdots \text{C}$ .

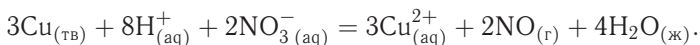
*Ответ.* а)  $-5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; б)  $-5352 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**Пример 3-6.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтальпию реакции



при 298 К.

*Решение.* Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид



По закону Гесса, энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(\text{г})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(\text{ақ})}^{2+}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-(\text{ақ}))$$

(энтальпии образования меди и иона  $\text{H}^+$ , по определению, равны нулю). Подставляя значения энтальпий образования (приложение III, табл. П-5), находим:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot (-285,8) + 2 \cdot 90,25 + 3 \cdot 64,77 - 2 \cdot (-205,0) = -358,4 \text{ кДж}$$

(в расчете на три моля меди).

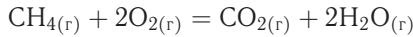
*Ответ.*  $-358,4 \text{ кДж}$ .

**Пример 3-7.** Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К:  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -17,9$  ккал · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -94,1$  ккал · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -57,8$  ккал · моль<sup>-1</sup>. Теплоемкости газов (в кал · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>) в интервале от 298 до 1000 К равны:

$$C_p(\text{CH}_4) = 3,422 + 0,0178 \cdot T, \quad C_p(\text{O}_2) = 6,095 + 0,0033 \cdot T,$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T, \quad C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 7,188 + 0,0024 \cdot T.$$

*Решение.* Энтальпия реакции сгорания метана



при 298 К равна

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -94,1 + 2 \cdot (-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Найдем разность теплоемкостей как функцию температуры:

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2) =$$

$$= 5,16 - 0,0094T \text{ (кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}.$$

Энтальпию реакции при 1000 К рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_r H_{1000}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} (5,16 - 0,0094T) dT = -191800 +$$

$$+ 5,16 \cdot (1000 - 298) - 0,0094 \cdot (1000^2 - 298^2)/2 = -192500 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

*Ответ.*  $-192,5$  ккал · моль<sup>-1</sup>.

## ЗАДАЧИ

**3-1.** Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

**3-2.** Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и совершаемую работу при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 м<sup>3</sup> (начальные условия: температура 26,8 °С, давление 93,2 кПа).

**3-3.** Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту,  $\Delta U$  и  $\Delta H$ .

**3-4.** Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

**3-5.** Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

**3-6.** Объясните, почему для любой термодинамической системы  $C_p > C_v$ .

**3-7.** Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения воды при нормальном давлении. Определите  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40,6 кДж · моль<sup>-1</sup>.

**3-8.** Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальная температура и давление равны  $26,8^\circ\text{C}$  и  $101,3$  кПа соответственно.

**3-9.** Три моля идеального одноатомного газа ( $C_V = 3,0$  кал  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  К $^{-1}$ ), находящегося при  $T_1 = 350$  К и  $p_1 = 5$  атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления  $p_2 = 1$  атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

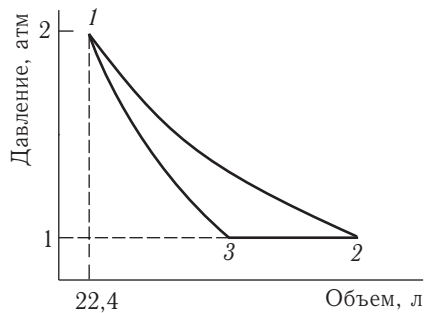
**3-10.** Система содержит  $0,5$  моль идеального одноатомного газа ( $C_V = 3,0$  кал  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  К $^{-1}$ ) при  $p_1 = 10$  атм и  $V_1 = 1$  л. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления  $p_2 = 1$  атм. Рассчитайте начальную и конечную температуру, конечный объем, совершенную работу, а также изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Рассчитайте эти величины для соответствующего изотермического процесса.

**3-11.** Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха от  $20$  до  $25^\circ\text{C}$  в квартире общим объемом  $600$  м $^3$ . Примите, что воздух — это идеальный двухатомный газ ( $C_{V,m} = 5/2R$ ), а давление при исходной температуре нормальное. Найдите  $\Delta U$  и  $\Delta H$  для процесса нагревания воздуха.

**3-12.** Человеческий организм выделяет в среднем  $10^4$  кДж/сут в результате метаболических процессов. Основной механизм потери этой энергии — испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды  $2260$  Дж  $\cdot$  г $^{-1}$ . На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека составляет  $65$  кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

**3-13.** Один моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при  $59^\circ\text{C}$ . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при  $59^\circ\text{C}$  равна  $184,1$  Дж  $\cdot$  г $^{-1}$ .

**3-14.** Один моль идеального одноатомного газа вступает в следующий замкнутый цикл: Процесс  $1 \rightarrow 2$  — изотермический,  $3 \rightarrow 1$  — адиабатический. Рассчитайте объемы системы в состояниях  $2$  и  $3$ , а также температуры состояний  $1$ ,  $2$  и  $3$ , считая стадии  $1 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 1$  обратимыми. Рассчитайте  $\Delta U$  и  $\Delta H$  для каждой стадии.



**3-15.** Придумайте циклический процесс с идеальным газом, состоящий из четырех стадий. Изобразите этот процесс в координатах  $p$ - $V$ . Рассчитайте полное изменение внутренней энергии, а также теплоту и совершенную газом работу.

**3-16.** Один моль фторуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему, при этом температура падает от  $298,15$  до  $248,44$  К. Чему равно значение  $C_V$ ?

**3-17.** Докажите соотношение для работы обратимого адиабатического процесса, приведенное в табл. 3.1 (см. ч. 1).

**3-18.** Один моль метана, взятый при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Мольная теплоемкость метана задается выражением

$$C_p = 5,34 + 0,0115 \cdot T (\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).$$

Рассчитайте  $\Delta U$  и  $\Delta H$  для этого процесса. Метан можно считать идеальным газом.

**3-19.** Один моль дифторметана (идеальный газ), взятый при  $0^\circ\text{C}$  и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до утроения объема. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии в этом процессе, если теплоемкость дифторметана зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2} T (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).$$

**3-20.** Выведите уравнение для обратимого адиабатического сжатия неидеального газа, если уравнение состояния одного моля газа имеет вид

$$p(V - b) = RT.$$

**3-21.** Используя уравнение состояния и первый закон термодинамики, выведите уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

**3-22.** Четыре моля кислорода, находящиеся в объеме 20 л при температуре 270 К, подвергли адиабатическому расширению против внешнего давления 600 Торр до утроения объема. Рассчитайте конечную температуру, совершенную работу, изменение внутренней энергии и энтальпии.

**3-23.** Три моля идеального газа, находящиеся при температуре 200 К и давлении 2,0 атм, обратимо и адиабатически сжали до температуры 250 К. Рассчитайте конечные давление и объем, а также работу, изменение внутренней энергии и энтальпии. Изохорная теплоемкость газа равна  $27,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**3-24.** Определите изменение внутренней энергии одного моля гелия (идеальный газ) при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ : а) в изохорном процессе; б) в изобарном процессе; в) в адиабатическом процессе. В каком случае увеличение внутренней энергии будет наибольшим?

**3-25.** Кусочек цинка массой 5,0 г бросили в стакан с разбавленной соляной кислотой. Рассчитайте работу, совершенную системой в результате реакции. Атмосферное давление составляет 0,95 атм, а температура равна  $23^\circ\text{C}$

**3-26.** Рассчитайте изменение внутренней энергии в реакции образования мочевины, если известно, что стандартная энтальпия этой реакции равна  $-333,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**3-27.** Изобразите приведенный на рисунке цикл для идеального газа в координатах:  $p-T$ ,  $V-T$ ,  $\Delta U-T$ ,  $\Delta H-T$ ,  $\Delta U-V$ ,  $\Delta H-p$ .

Физическая химия предлагает универсальный язык для описания всех химических явлений.

Лучший способ овладения теорией – решение задач. Во второй части собраны задачи разного уровня сложности по химической термодинамике и химической кинетике. Некоторые задачи, например по статистической термодинамике, представляют чисто теоретический интерес, другие, в частности анализ фазовых диаграмм многокомпонентных систем, имеют практическое применение.

Для решения задач следует хорошо изучить теоретический материал первой части, а также можно пользоваться приложениями, где приведены необходимые сведения из математики и справочные физико-химические данные. Вам помогут также задачи с решением, которые есть в каждой главе.

Желаем вам успеха в познании физической химии!