

## ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 9.1. О возможных формах изложения. Принятые термины и обозначения

Если правильно выбрать систему независимых переменных и те функции, которые стоит детально исследовать, то термодинамику химических реакций можно изложить весьма компактно. Мне кажется, однако, что в данном обзоре нам не следует порывать с традиционным построением этой важной области термодинамики. Приходится считаться с тем, что здесь каждый подход имеет своих последователей. Некоторые трактовки сложились исторически и поэтому заслуживают внимания, другие представлены в фундаментальных монографиях. Было бы полезно сопоставить конкурирующие формы изложения. Но, к сожалению, их слишком много. Действительно, различные авторы принимают в качестве независимых переменных одну из следующих групп величин:

- 1) массы компонентов (мольные или же удельные);
- 2) мольные доли, т. е. отношение числа молей данного компонента к суммарному числу молей исходных веществ или же к суммарному числу молей реакционной смеси (что не одно и то же, если при реакции число молей изменяется);
- 3) мольневесовые концентрации, т. е. число молей данного компонента в весовой единице (например, в 1000 г реакционной смеси);
- 4) мольнообъемные концентрации, т. е. число молей данного компонента в единице объема, занятого реакционной смесью;
- 5) удельные (весовые или же объемные) концентрации;
- 6) парциальные давления компонентов в реакционной смеси;
- 7) летучести компонентов;
- 8) активности компонентов, т. е. для каждого компонента отношение его летучести в реакционной смеси к летучести того же компонента в некотором его условно выбранном «стандартном» состоянии.

Если учесть и варианты, это — 11 систем различного выбора аргументов. Но, кроме того, одни авторы исследуют в качестве функций выбранных аргументов максимальную изотермическую работу реакции, тогда как другие предпочитают все выводы формулировать для гиббсовских потенциалов. В итоге набирается более 20 конкурирующих форм изложения термодинамики и химических реакций. Нужно добавить еще, что нет достаточного единства ни в обозначениях величин, ни в терминах, ни даже в выборе алгебраических знаков для ряда величин.

Как известно, в термодинамике записывают реакции, происходящие при постоянном давлении, по схеме

$$\left( \begin{array}{c} \text{Энтальпия} \\ \text{исходных веществ} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Энтальпия} \\ \text{продуктов реакции} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Убыль энтальпии} \\ - \Delta H = \bar{q}_p \end{array} \right).$$

Аналогично, с заменой энтальпии  $H$  на внутреннюю энергию, записываются реакции, происходящие при постоянном объеме. Такая запись реакции соответствует сложившейся в термохимии традиции понимать под *тепловым эффектом реакции* убыль энтальпии (при  $p = \text{const}$ ) или убыль внутренней энергии (при  $v = \text{const}$ ). При этом величины энтальпии (или же

энергии) обозначают химическим символом («химической формулой») компонента  $V_i$ , проставляя перед этим символом число  $\nu_i$ , указывающее количество молей вещества  $V_i$ , участвующих в реакции при нормальном, стехиометрическом соотношении веществ. Таким образом, запись



означает, что исходными веществами являются  $V_1, V_2, \dots, V_{k-1}$ , а продуктами реакции  $V_k, \dots, V_n$ , что эти вещества по стехиометрическому соотношению участвуют в реакции с числами молей  $\nu_1, \nu_2$  и т. д. и что в процессе реакции при  $p = \text{const}$  (независимо от того, происходит ли реакция равновесно или нет) выделяется теплота  $\bar{Q}_p$ .

Нужно сказать, что довольно многие авторы, игнорируя термины, принятые в термохимии, называют тепловым эффектом реакции не у б ы л ь энтальпии или энергии, а и х п р и р а щ е н и е, т. е.  $\Delta H$  (или  $\Delta U$ ). Так поступают, по-видимому, потому, что в справочных таблицах унифицировано для всех величин приводятся алгебраические значения именно приращений. Но если тепловым эффектом называть не  $-\Delta H$ , а  $+\Delta H$ , то получается, что реакция, сопровождающаяся выделением тепла (экзотермическая), «должна считаться происходящей с отрицательным тепловым эффектом», а эндотермическая реакция, т. е. требующая затраты тепла, напротив, «происходящей с положительным тепловым эффектом». Такая терминология непривлекательна и даже противоречива. Уж если имеется намерение вместо величин  $\bar{Q}_p$  и  $\bar{Q}_v$  оперировать величинами  $\Delta H$  и  $\Delta U$ , то последние лучше бы называть не тепловыми эффектами, а просто «дельта  $H$ » или «дельта  $U$ » (как это делал Льюис), или же *теплоглощением реакции*. В руководствах Партингтона, Раковского, Киреева, Годнева и многих других, а также почти во всех публикациях по технической термодинамике удерживается по определению теплового эффекта (как убыли энтальпии или энергии), которое принято в данной книге.

Поскольку в термодинамике общепринято обозначать буквой  $Q$  п о г л о щ е н н о е системой тепло, то для теплового эффекта приходится применять символ  $\bar{Q}$ , где черточка, поставленная над буквой (взамен минуса перед ней), напоминает, что величина  $\bar{Q}$ , в отличие от  $-\bar{Q}$ , означает в ы д е л е н н у ю системой теплоту.

Приведенную выше запись реакции (9.1) можно представить в следующем виде, (если химические символы  $V_i$  заменить явным обозначением энтальпии ( $p = \text{const}$ ) или внутренней энергии ( $v = \text{const}$ ):

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i, \quad \Delta U = \sum \nu_i U_i. \quad (9.2)$$

Ясно, что знак суммы здесь означает алгебраическое суммирование: из энтальпии (или энергии) продуктов реакции вычитается аналогичная величина исходных веществ. Иначе говоря, в (9.2) числа молей получающихся веществ считаются положительными, а числа молей исчезающих веществ — отрицательными.

При записи реакции необходимо указывать агрегатное состояние веществ, участвующих в реакции; для этого служат индексы: (г) — газ, (ж) или (л) — жидкость (liquidus), (т) или (с) — твердое тело (solidus).

Если ничего иного не было оговорено, то при записи (9.2) предполагается, что все исходные вещества взяты в изолированном друг от друга состоянии; то же — и продукты реакции. Однако нередко ту же самую по форме запись применяют и при другом соглашении, когда все вещества (и исходные и конечные) предполагаются взятыми в виде реакционной смеси. В случае смеси газов при небольших давлениях это обычно не составляет существенного различия, так как расчленение такой смеси на компоненты не сопряжено с заметной затратой энергии. Но для реакции в растворах различие

большое — на разность теплот растворения исходных продуктов и продуктов реакции. Еще больше это различие для реакций в расплавах. Поэтому в подобных случаях применяют дополнительные символы: (в.р.) или (aq) — водный раствор и т. п. Дополнительные символы приходится применять также для обозначения кристаллических модификаций, причем существует соглашение, что если модификация не указана, то всегда имеется в виду та, которая наиболее устойчива при рассматриваемых значениях температуры и давления.

Температуру  $T$  как величину, более всего определяющую ход процесса, всегда оговаривают особо. Здесь имеется в виду, если реакция равновесна, температура, при которой происходит реакция, если же реакция неравновесна, то — температура, при которой сопоставляются исходные вещества и продукты реакции.

Но относительно давления нужно сказать, что исходные вещества и продукты реакции не всегда считаются находящимися при том же давлении  $p$ , неизменность которого поддерживается при равновесном или неравновесном протекании реакции. Напротив, в уравнениях химической термодинамики часто предпочитают считать, что начальным состоянием исходных веществ и конечным состоянием продуктов реакции являются при любой температуре так называемые *стандартные состояния*. Это значит, что реакции предшествует перевод исходных веществ при  $T = \text{const}$ , из стандартных состояний с давлением  $p^\circ$  к состоянию при нужном значении давления  $p$  и что после реакции получившиеся вещества также переводят в их стандартное состояние. Все величины, относящиеся к стандартным состояниям, обозначают индексом нуль наверху (тот же индекс, поставленный внизу, обычно применяют для величин при  $0^\circ \text{K}$ ).

Общепринято (по предложению Льюиса и Рендалла) считать *стандартным* состояние вещества, для любой температуры  $T$ , при давлении (точнее, летучести) в  $1 \text{ атм}$ , причем имеются в виду те агрегатные состояния или те модификации, которые при указанных условиях наиболее устойчивы. Так, в качестве стандартного состояния при комнатных температурах для ртути и брома принимают жидкое состояние, для йода — твердое, для хлора, фтора — газообразное, для углерода — графит, для олова — белое олово, для серы — ромбическую модификацию и т. п. Условие, что  $p^\circ = 1 \text{ атм}$ , является достаточным для твердых и жидких (чистых) веществ. Но для газов (в целях существенного упрощения формул, что будет пояснено позже, в гл. X) принято дополнительное соглашение считать газ в стандартном состоянии и д е а л ь н ы м газом или, пожалуй, правильнее сказать, *принимать за стандартное состояние «идеализированное состояние данного газа»* при его давлении (летучести)  $1 \text{ атм}$ . Под *идеализированным состоянием* здесь имеется в виду состояние, в котором газ строго следует уравнению Клапейрона — Менделеева и его энергия не зависит от плотности. Давление такого идеализированного состояния газа и называют его *летучестью*. Причем вообще под летучестью вещества в любой реальной фазе (т. е. взятого в виде жидкости, сжатого газа, твердого тела или компонента смеси) понимают давление идеализированного газового состояния того же вещества при термодинамическом равновесии идеализированной фазы и реальной фазы.

Термодинамическое равновесие означает равенство химических потенциалов. Стало быть, химический потенциал идеальное газового состояния вещества с летучестью  $f$  при температуре  $T$ , равной (стр. 258)  $\mu_{(T, f=1)}^\circ + RT \ln f$ , вместе с тем равен химическому потенциалу  $\mu_{(T, p)}$  реальной фазы того же вещества:

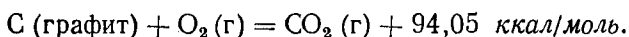
$$\mu_{T, p} = \mu_{T, f=1}^\circ + RT \ln f. \quad (9.3)$$

Для газовых реакций, а также и для гетерогенных реакций достаточно того, что было уже сказано о выборе стандартных состояний. Но для реакций

в растворах существует дополнительное соглашение о веществах, которые рассматриваются в качестве растворенных. Что касается растворителя, то при крайнем разбавлении раствора его свойства совпадают в пределе со свойствами чистой фазы, и поэтому стандартное состояние растворителя — это его чистая фаза при летучести, равной 1 атм. Для растворенных веществ приходится, однако, выбирать стандартное состояние иначе. Для упрощения уравнений (см. стр. 351) здесь оказывается разумным примириться с небольшим усложнением в определении стандартного состояния. А именно стандартным для любой температуры считают такое идеализированное гипотетическое состояние растворенного вещества, когда оно: 1) подобно идеальному газу, 2) сохраняет нормальное взаимодействие с растворителем и 3) не имеет собственного межмолекулярного взаимодействия даже при значительной концентрации вплоть до одного моля в килограмме растворителя, что чаще всего и считают *стандартной концентрацией*. В этом определении следует, пожалуй, еще пояснить, что понимают под «сохранением нормального взаимодействия с растворителем». Это означает сохранение той энергии взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, которая свойственна при данной температуре предельно разбавленному раствору. Кроме того, имеется в виду, что растворенное вещество сохраняет и свои собственные ему при крайнем разбавлении парциальные энтальпию и теплоемкость.

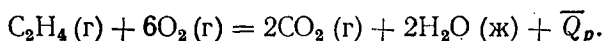
Соглашение о стандартных состояниях дополняется еще вторым общепринятым соглашением: считать температуру 25° С ( $T_0 = 298,16^\circ \text{K}$ ) *стандартной температурой*, т. е. температурой, для которой надлежит в первую очередь измерять и вычислять все термодинамические величины. Превышение энтальпии моля какого-либо чистого вещества (химического соединения) над энтальпией образующих его элементов, когда соединение и элементы сопоставлены при одинаковой температуре  $T$  в их стандартных состояниях, обозначают через  $\Delta H^\circ$ ; если же имеют в виду ту же величину, но не для произвольной температуры  $T$ , а для стандартной, то это *стандартная энтальпия образования* обозначается  $\Delta H^\circ_{298}$ . Аналогично для записи *стандартного полного термодинамического потенциала* химического соединения применяют обозначение  $\Delta Z^\circ_{298}$ .

Итак, согласно (9.2), энтальпия химических соединений в их стандартных состояниях определяется тепловым эффектом реакций их образования, взятым с обратным знаком. Так, при сгорании углерода выделяется 94,05 ккал/моль (если начальные и конечные вещества сопоставить при 25° С и летучести принять равными 1 атм):



Стало быть, стандартная энтальпия  $\text{CO}_2$  (в сравнении с энтальпией простых веществ) — величина отрицательная:  $\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -94,05 \text{ ккал/моль}$ . Отрицательные значения  $\Delta H^\circ_{298}$  наблюдаются для большинства соединений.

Относительно небольшое число тщательно измеренных стандартных энергий и энтальпий образования важнейших соединений позволяет легко находить тепловые эффекты огромного числа реакций, которые получаются алгебраическим суммированием тепловых эффектов изученных реакций. Например, если к приведенному выше значению  $\Delta H^\circ_{\text{CO}_2}$  добавить энтальпию образования воды в ее стандартном состоянии  $\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -68,32 \text{ ккал/моль}$  и учесть, что энтальпия образования этилена положительна и равна  $\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12,5 \text{ ккал/моль}$ , то по этим данным легко вычислить теплоту сгорания этилена

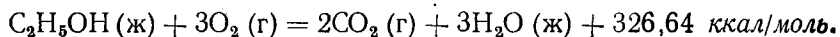


Тепловой эффект этой реакции согласно (9.2) равен энтальпии образования

исходных веществ за вычетом энтальпии образования продуктов реакции

$$\bar{Q}_p = 12,5 + 2 \times 94,05 + 2 \times 68,32 = 337,24 \text{ ккал/моль.}$$

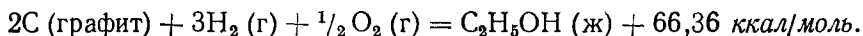
Часто в действительности вычисления проводятся в обратном порядке: по измеренным теплотам сгорания вычисляют теплоту (энтальпию) образования. Допустим, что измерена для 25° С (и отнесена к стандартным состояниям) теплота сгорания этилового спирта



Отсюда, зная  $\Delta H_{CO_2}^\circ$  и  $\Delta H_{H_2O}^\circ$ , легко вычислить стандартную теплоту образования спирта

$$\Delta H_{C_2H_5OH}^\circ (ж) = 326,64 - 3 \times 68,32 - 2 \times 94,02 = -66,36 \text{ ккал/моль.}$$

Следовательно,



Во множестве простейших случаев определение мольных чисел  $\nu_i$  в стехиометрических соотношениях не вызывает каких-либо затруднений. Однако иногда это связано с затруднениями, так как понятия «молекула» и «молекулярный вес» вовсе не столь очевидны, как это может показаться на первый взгляд. В парах и в жидкостях может происходить ассоциация молекул, а в газах при высоких температурах — их термическая диссоциация на атомы. Молекулы электролитов в растворах распадаются на ионы. В твердых телах в узлах кристаллической решетки могут находиться не молекулы и не ионы, а группы атомов. В подобных случаях определение понятия «молекулярный вес» подчас нуждается в существенном уточнении. Естественно, что это может отразиться и на определении стехиометрических мольных чисел. Явление ассоциации и диссоциации обычно рассматривают или как независимые химические реакции, или же как сопутствующие реакции. Но когда в системе участвуют твердые фазы переменного и сложного состава, такой подход не всегда оказывается удовлетворительным.

Упомянем еще некоторые термины и понятия, которые подробно будут рассмотрены в последующих разделах.

В качестве меры, определяющей, какая доля исходных веществ прореагировала, применяют особый параметр  $\lambda$ , изменяющийся от 0 до 1; это *пробег реакции*, или «степень полноты реакции» (как эту величину называют Де Донде и Пригожин). При заданных условиях в каждой реакции при некотором соотношении исходных и получающихся веществ наступает равновесие; если значение, которое при этом приобретает пробег реакции  $\lambda$ , обозначить через  $\lambda_{\text{равн}}$ , то последний, а не самый параметр  $\lambda$ , следовало бы называть *полнотой реакции*.

Для всех исследуемых реакций наряду с тепловым эффектом определяют также изменение полного термодинамического потенциала (или же, для реакций при неизменном объеме, свободной энергии  $F$ ). Убыль полного потенциала определяет *максимальную работу* (сверх работы расширения), которая может быть произведена химической системой при равновесном превращении исходных веществ в продукты реакции:

$$A_i^* = -\Delta Z = -\sum \nu_i Z_i. \quad (9.4)$$

Здесь, как и в (9.2), мольные числа под знаком суммы считаются положительными для получающихся веществ и отрицательными для расходуемых. Считают, что  $A$  является мерой *химического средства* исходных веществ друг к другу. Когда эти вещества и продукты реакции сопоставляются в их стандартных состояниях, то соответствующую величину  $A_{298}^\circ = -\Delta Z_{298}^\circ$  называют *нормальным*, или же *стандартным*, средством.

Химические реакции при постоянных  $T$  и  $p$  в газах или гетерогенные — с участием газовой фазы — удобно бывает расчленять на две части: 1) стандартно-основную реакцию при  $T$  и  $p^\circ$ , когда реагирующие вещества берутся при  $T$  в их стандартных состояниях, т. е. в идеализированно-газовых состояниях, с летучестью  $f^\circ = p^\circ = 1 \text{ атм}$ ; 2) изотермические процессы, переводящие исходные вещества из их идеализированно-газового состояния с давлением  $p^\circ$  в реальное состояние с давлением  $p$ , а продукты реакции, наоборот, из реального состояния с давлением  $p$  в идеальное с давлением  $p^\circ$ . В соответствии с этим можно считать, что сродство реакции при неизменных  $T$  и  $p$ , т. е. величина  $A_{T,p} = -\Delta Z_{T,p}$ , состоит из двух частей: 1) сродства стандартной реакции ( $A_T^\circ$ ) при  $T$ , отличающегося от стандартного сродства вследствие измененного значения температуры ( $T$  вместо  $T_0 = 298,16^\circ\text{K}$ ) и 2) итоговой работы  $A_{p,f^\circ}$  осуществления реальных состояний (для исходных веществ) и замены реальных состояний стандартными (для продуктов реакции), т. е.

$$A_{T,p} = A_T^\circ + A_{p,f^\circ}, \quad (9.4')$$

что эквивалентно

$$\Delta Z_{T,p} = \Delta Z_{T,f^\circ}^\circ + \Delta [Z_{T,p} - Z_{T,f^\circ}^\circ]. \quad (9.4'')$$

Работа химических сил, как правило, существенно превышает работу сил межмолекулярных взаимодействий. Поэтому в ориентировочных, грубо приближенных расчетах (а в практических приложениях они доминируют) часто пренебрегают величиной  $A_{p,f^\circ}$  в сравнении с  $A_T^\circ$ , если только, конечно, не приходится рассматривать течение реакции при очень больших давлениях — порядка многих сотен или тысяч атмосфер.

Здесь не место обсуждать случаи, когда в опубликованных расчетах напрасно была отброшена величина  $A_{p,f^\circ}$  или она была определена чрезмерно упрощенно, посредством столь грубых приемов, которые дают в сущности превратное представление об этой величине. Некоторые замечания по этому вопросу будут сделаны в разделе о вычислении летучести.

Нужно сказать, что и величинам  $A$  и  $\Delta Z$  также не повезло в отношении применяемых обозначений и выбора знака. Полный термодинамический потенциал часто вместо  $Z$  обозначают через  $\Phi$ . Некоторые авторы (Улих, Шоттки, Беневитц) для той же величины применяют обозначение  $G$ . Хуже, что вместо максимальной работы  $A$  многие авторы (в том числе Шоттки, Улих, Планк, Эйкен, Карапетьянц) исследуют противоположную по знаку величину — приращение потенциала  $\Delta Z$ , поскольку именно оно (как и  $\Delta H$ ) приводится в таблицах. Тогда, понятно, становится неудобным пользоваться термином «сродство»; ведь, действительно, пришлось бы говорить, что исходные вещества вступают в соединение тем интенсивнее, чем меньше их сродство. А это выглядело бы по меньшей мере странно. Некоторые авторы просто не хотят обращать внимание на эту несуразность. Другие обходят затруднение, по возможности совсем не применяя термина («сродство») или же, подобно Улиху, вводят уклончивое наименование величины ( $-A$ ) — «работа реакции» (они имеют в виду «работу, затрачиваемую на проведение реакции», т. е. для реакций образования соединений, как правило, величину отрицательную).

## 9.2. Формула Кирхгофа и некоторые эмпирические соотношения для теплоемкостей

С изменением температуры изменяются энтальпии веществ, участвующих в реакции, а поэтому изменяется и тепловой эффект реакции. При  $p = \text{const}$  изменение энтальпии (а для  $v = \text{const}$  соответственно энергии) можно оценить, зная, как теплоемкость  $C_p$  (или  $C_v$ ) зависят от температуры.