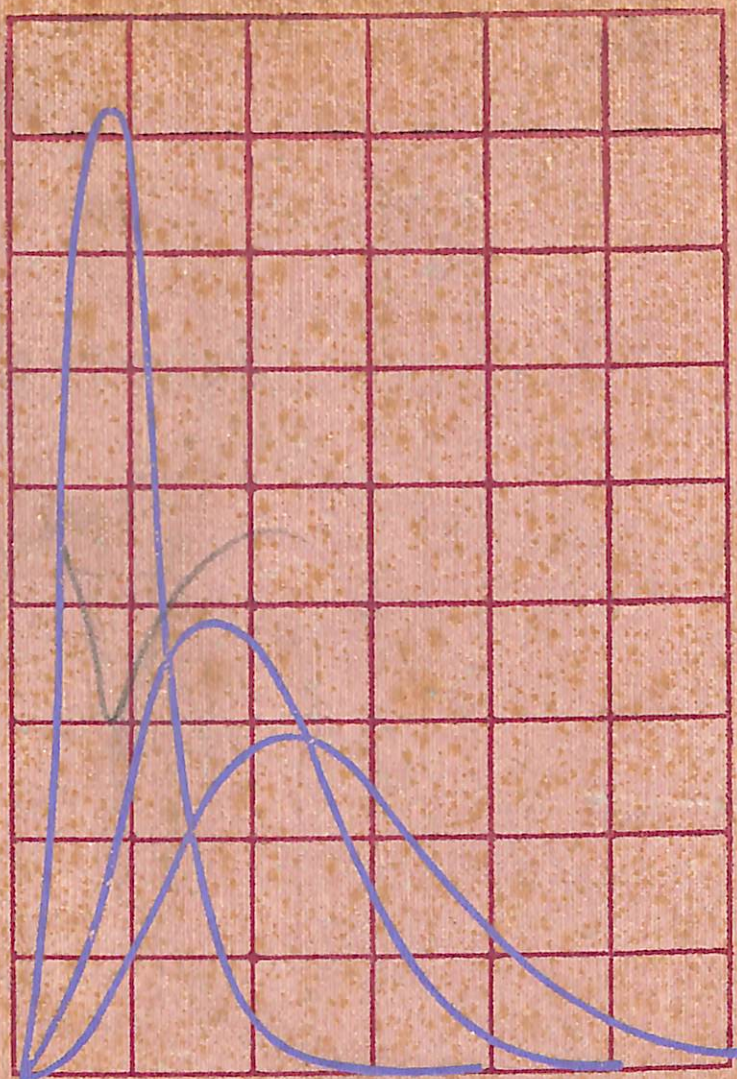


54
E702



Е. Н. ЕРЕМИН

**ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

Е. Н. ЕРЕМИН

54

E-702

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических специальностей
университетов

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

411000

1



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978

541
E 70
541.1(075)

Рецензенты: проф. М. Х. Карапетьянц (МХТИ им. Д. И. Менделеева) и кафедра физической химии Дальневосточного государственного университета (зав. кафедрой проф. А. И. Шлыгин).

Еремин Е. Н.
E 70 Основы химической термодинамики. Учеб. пособие для ун-тов. — 2-е, изд., перераб. и доп.—М.: «Высш. школа», 1978.—391 с., ил

В пособии излагаются основы химической термодинамики на современном уровне. Особое внимание уделено элементам статистической термодинамики и методам статистического расчета термодинамических функций. В связи с этим приводятся в необходимом объеме сведения о молекуле с использованием элементов квантовой механики для простых молекулярных моделей. Описаны некоторые методы изучения энергетических уровней и других характеристик молекул, необходимых для теоретического расчета термодинамических функций и констант равновесия.

E $\frac{20503-141}{001(01)-78}$ 51—78

541

© Издательство «Высшая школа», 1978 г.

Для человеческого ума недоступна совокупность причин явлений. Но потребность отыскивать причины вложена в душу человека.

Л. Толстой

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие написано на основе лекций по физической химии, читаемых автором в течение многих лет на химическом факультете Московского университета им. Ломоносова. В связи с этим книга является не только учебником по термодинамике, но представляет собой как бы раздел химической термодинамики в общем курсе физической химии. В отличие от традиционного изложения химической термодинамики, в пособии значительное внимание уделено связям термодинамики с другими разделами физической химии и в первую очередь разделу физической статистики, а точнее статистическим методам в термодинамике. Эти методы получили широкое развитие в последнее время и единственно приемлемы для расчетов химических равновесий в газах при высоких температурах. Статистическая термодинамика в своей практической части требует знания энергетических уровней молекул. Источником этого знания являются, во-первых, опыт, и в первую очередь спектроскопия, электронография, магнитный резонанс, и методы, связанные с электрическими свойствами молекул. Во-вторых, существенные данные доставляет квантовая механика, используемая в различных степенях приближения. Поэтому в настоящей книге известное внимание уделено перечисленным вопросам, однако в объеме, минимально необходимом для установления связи с термодинамикой.

Лежащая в основе книги классическая термодинамика изложена, естественно, на базе первого, второго и третьего законов термодинамики. Однако к ним добавлен еще и четвертый, позже появившийся так называемый нулевой закон. При изложении второго закона автор использовал наряду с классическими также и формулировку Каратеодори, наиболее, по мнению автора, логически строгую.

В книге проводится мысль об энтропии как важнейшей термодинамической функции, определяющей условие равновесия и самопроизвольности изменения (изолированной) системы. Однако само изучение равновесий проведено при постоянных давлении и температуре с помощью вспомогательной функции — энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала).

Рассмотрен ряд современных методов расчета химических равновесий, включая равновесие диссоциации (двухатомных) молекул на атомы и равновесие ионизации при высоких температурах при переходе вещества в состояние плазмы.

Одну из задач автора составило изложение термодинамики в наиболее простой форме, достижимой без ущерба для физического содержания.

Первое издание этой книги вышло в 1974 г. Во втором издании по сравнению с первым дано более современное изложение основных законов термодинамики. Так, первый закон применяется в самом начале к многокомпонентным системам, для чего вводится химическая переменная. Некоторые методические изменения введены также в изложение второго закона и его применения. Более подробно рассмотрены фазовые переходы второго рода. В соответствии с пожеланиями несколько расширена и дополнена выкладками последняя глава — о применении термодинамики к неравновесным процессам.

Автор считает приятным долгом высказать благодарность чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимову за просмотр рукописи и ценные советы и канд. хим. наук Е. А. Рубцовой за помощь при подготовке рукописи к печати.

Автор признателен проф. Л. А. Николаеву за ценные советы и выражает благодарность сотрудникам химического факультета МГУ — мл. сотр. В. М. Беловой и доц. В. К. Матвееву — за помощь при подготовке рукописи к печати, а в особенности редактору М. М. Поплавской за труд по улучшению рукописи.

Автор также благодарен за все замечания, которые были и будут сделаны терпеливыми читателями.

Автор.

ГЛАВА I

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

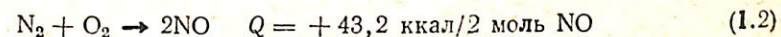
§ 1. Введение

Химическая термодинамика — один из разделов физической химии, поэтому сначала охарактеризуем эту науку в целом. Физическая химия — это наука, устанавливающая связь между физическими и химическими явлениями, между физическими и химическими свойствами веществ. Установление таких связей не является в то же время самоцелью. На их основе физическая химия формулирует общие закономерности уже химических превращений, позволяющие предсказывать возможное направление реакции и конечный результат химического взаимодействия.

О каких же физических явлениях в данном случае идет речь? О самых различных — тепловых, электрических, световых и др. Так, хорошо известно, что химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Например, синтез аммиака из простых веществ относится к реакциям экзотермическим:



Наоборот, образование окиси азота из азота и кислорода протекает с поглощением теплоты, т. е. эндотермически:



Задачей физической химии, а точнее термохимии и термодинамики, и является определение *тепловых эффектов* химических реакций, их зависимости от условий и в первую очередь от температуры. Изучение тепловых явлений, сопровождающих химические реакции, а также некоторых *термических* свойств реагирующих веществ, а именно их *энтальпий* и *теплоемкостей*, позволяет установить общие критерии самопроизвольного течения реакции, а также критерии равновесия. При этом в результате некоторых приближений можно вывести один из важных законов химии — закон действующих масс, открытый на основании иных предположений норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге* (1867). Суть дела можно свести к возможности теоретического вычисления константы равновесия (K_p) и определению равновесного состояния реагирующей системы, а следовательно, и наибольшего возможного при данных условиях выхода (концентрации) интересующего химика продукта.

Если вернуться к реакции синтеза аммиака (1.1), следует напомнить об ее обратимости и зависимости равновесных концентраций реагентов от условий, т. е. в первую очередь от температуры (T) и общего давления (P). В табл. 1 приведены равновесные концентрации аммиака

* К открытию закона действующих масс был близок Н. Н. Бекетов в своих работах по вытеснению металлов водородом из водных растворов солей (1860).

ка (в мольных процентах) для двух температур и трех давлений, полученные Ф. Габером в начале текущего века. Из таблицы следует, что синтез аммиака необходимо проводить при возможно более высоком давлении и при возможно более низкой температуре. Эту вторую рекомендацию, подсказываемую термодинамикой, не удастся использовать в полной мере. Другой раздел физической химии — химическая кинетика — подсказывает, что скорость химической реакции очень быстро уменьшается с понижением температуры. С другой стороны, согласно данным кинетики скорость реакции можно увеличить применением катализаторов. В итоге комплексного физико-химического изучения реакции синтеза аммиака проводят при температуре 450—500°C на катализаторах, состоящих из металлического железа, содержащего некоторые активаторы (промоторы).

Таблица 1

Равновесные концентрации аммиака при различных условиях

t, °C	Мольный процент NH ₃ при давлениях (в атм)			Увеличение концентрации NH ₃ при повышении давления от 1 до 600 атм
	1	100	600	
400	0,51	27,3	57,1	110 360
500	0,06	5,2	21,6	

Важнейшими взаимосвязанными понятиями в термодинамике являются *энергия, теплота и работа*. Им в § 3 этой главы уделяется специальное внимание. Здесь же укажем, что сам термин «термодинамика» происходит от греческих слов *therme* — теплота и *dinamis* — сила. Поэтому перевести слово «термодинамика» следовало бы как «наука о силах, связанных с теплотой» (и вовсе не о движении теплоты). Однако в эпоху становления термодинамики в XIX в. ученые не всегда ясно представляли различие между «силой» и «энергией». Если говорить не о переводе термина, а об определении, то термодинамика — наука, изучающая взаимопревращения теплоты, работы и различных видов энергии, часто объединяемых под названием *внутренней энергии*. Устанавливаемые при этом общие законы применяются в различных разделах науки. Применения их к химии составляют *химическую термодинамику*, которой и посвящена настоящая книга.

Классическая (феноменологическая) термодинамика содержит в своей основе небольшое число постулатов, выведенных из опытов и наблюдений. В частности, появление первого закона связано с безуспешными попытками построения вечного двигателя, к сожалению, продолжающимися и до настоящего времени. На основе этих постулатов чисто логическим и математическим путем устанавливается множество частных закономерностей, позволяющих предсказать возможное направление различных процессов и свойства разнообразных веществ. Здесь нет места никаким гипотезам и моделям.

Позже получила развитие статистическая термодинамика, основанная на молекулярно-кинетических представлениях и в первую очередь на модели идеального газа. Методы статистической термодинамики широко используют данные о строении молекулы, вещества, находимые как опытным путем с помощью спектроскопии, электронографии, рентгенографии и других физических методов, так и теоретически с помощью квантовой механики.

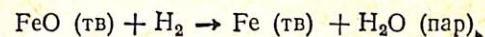
В настоящей книге сначала излагаются общие закономерности термодинамики и их применение к химии, точнее к изучению химических равновесий в классическом плане. Затем рассказывается о статистических методах определения термодинамических функций с использованием результатов квантовой механики. Завершают книгу две главы о растворах и правиле фаз, также составленные в основном классическом аспекте, и, наконец, глава о применении термодинамики к неравновесным процессам.

§ 2. Система. Состояние системы. Уравнение состояния. Парциальные мольные величины. Химическая переменная

Конкретный материальный объект термодинамического исследования называют *термодинамической системой* или просто *системой*, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями раздела. Системой может быть газ в цилиндре, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная небольшая часть подобного ряда объектов.

Система называется *гомогенной*, если она одинакова, однородна во всех точках, иначе в этом случае можно говорить о *фазе*.

Например, смесь газов или паров, раствор — все это гомогенные однофазные системы. Система называется *гетерогенной*, если состоит из нескольких фаз. Фаза — это совокупность однородных материальных частей системы, отделенных от других частей поверхностями раздела. Так, в некоторых случаях вода (или другое вещество) может образовывать систему из трех фаз. При этом жидкая вода, включая все капли на стенках или крышке сосуда, составит одну жидкую фазу, куски льда — другую твердую фазу и пар — третью фазу. Все это вместе будет гетерогенная трехфазная система. Рассмотрим реакцию восстановления окиси железа водородом в закрытом сосуде:



Здесь твердая окись железа образует одну фазу, твердое железо — другую, так как они не растворяются друг в друге, а следовательно, и кристаллизуются отдельно. С другой стороны, однородная смесь водорода и водяного пара образует третью фазу.

Различают также *непрерывные* системы. В них поверхности раздела отсутствуют, но некоторые характеристики изменяются непрерывно от точки к точке. Например, в металлическом бруске, концы которого поддерживаются при различных температурах, устанавливается некоторый градиент температур. В вертикальном столбе газа давление

будет изменяться с высотой непрерывно от точки к точке приближенно в соответствии с формулой Лапласа:

$$P = P_0 e^{-mgh/kT}.$$

Все, что окружает систему, т. е. существует за ее границами, называется *внешним миром* или *окружением*. Система, которая не взаимодействует с внешним миром, т. е. не может обмениваться с окружением ни веществом, ни энергией, называется *изолированной*.

Закрытая система может обмениваться с окружением энергией, но не веществом. В дальнейшем изложении будут рассматриваться закрытые системы и отчасти изолированные. *Открытая* система может обмениваться с окружением и веществом, и энергией.

Химические вещества, входящие в состав системы, называются *компонентами* (в разделе «правила фаз» будет дано более строгое понятие «компонент»). Систему, состоящую из одного вещества, например воды, называют *однокомпонентной*, из двух—*двухкомпонентной* и т. д. Пусть система состоит из 1, 2, ..., с компонент, а их массы m_1, m_2, \dots, m_c .

Общая масса системы $m = \sum_{i=1}^c m_i$. Для характеристики химического состава системы применяются следующие единицы концентрации.

1. *Массовая доля* i -го компонента $\chi = m_i/m$ при этом 100 χ составят *массовый процент*.

2. Если число молей i -го компонента равно $n_i = m_i/M_i$, где M_i — молярная масса, то $x_i = n_i/\sum n_i$ выразит его молярную долю, а 100 x_i — *молярный процент*. Ясно, что $\sum_{i=1}^c \chi_i = \sum_{i=1}^c x_i = 1$.

3. Если объем гомогенной системы (фазы) равен v , то $C_i = n_i/v$ выразит *молярность* i -го компонента или его *молярную концентрацию*. Последняя единица концентрации особенно важна в химической кинетике.

Система характеризуется рядом присущих ей *термодинамических свойств*: массой m , объемом v , давлением p , температурой T , плотностью ρ , концентрацией C и др.* Свойства системы подразделяют на две существенно различные категории. Одна — это свойства *экстенсивные*, т. е. суммирующиеся; общий объем, масса и т. д. двух систем равны сумме объемов, масс и т. д. этих систем, взятых в отдельности. Другая категория — это свойства, выравнивающиеся при составлении сложной системы, их называют *интенсивными*: давление, температура, концентрация и др. Между двумя обсуждаемыми категориями свойств существует «мостик», так как отнесение экстенсивного свойства к единице объема или массы превращает это свойство в интенсивное (молярный объем, плотность, химический потенциал и т. д.).

Совокупность свойств определяет *состояние системы*. Следовательно, знание состояния системы предполагает знание ее свойств. Од-

нако для однозначной характеристики состояния системы нет необходимости указывать все ее свойства или даже большую ее часть. Дело в том, что свойства системы не независимы. Между ними существуют определенные функциональные связи. Поэтому в большинстве случаев достаточно указать какое-то небольшое число свойств, а остальные окажутся строго определенными. В простых случаях однородных систем, состоящих из чистого вещества известной массы для однозначной характеристики состояния, достаточно указать всего два каких-либо свойства. Чаще всего эту пару свойств выбирают из трех так называемых основных свойств — молярного* объема v , давления p и температуры T .

Уравнение, связывающее эти основные свойства, называют *уравнением состояния*; в общем виде его записывают так:

$$f(p, v, T) = 0. \quad (1.3)$$

Наиболее простое уравнение состояния — уравнение состояния идеального газа

$$pv = RT, \quad (1.4)$$

или если рассматривается n молей газа, то

$$pV = nRT, \quad (1.5)$$

где V — объем n молей; R в обоих уравнениях представляет так называемую универсальную газовую постоянную, которая будет подробнее рассмотрена далее.

Представим себе систему, находящуюся в каком-то состоянии I (рис. 1), характеризуемом значениями свойств $v_1, p_1, T_1 \dots$. Пусть система, подвергаясь внешним воздействиям — сжатию, расширению, нагреванию и т. д., испытывает изменения, проходя промежуточные состояния, в том числе состояния $a, b, c \dots$, приходит в конечное состояние II , характеризующееся значениями свойств $v_2, p_2, T_2 \dots$.

Совокупность промежуточных состояний (их, вообще говоря, будет бесконечное множество) называется *путем изменения системы*. Состояния $a, b, c \dots$ лежат на первом пути. Однако, изменяя характер и последовательность воздействия на систему, ее можно перевести из первого состояния во второе и по другим путям, например по пути (2), включающему промежуточные состояния $d, e, f \dots$. При этом существенно, что полное изменение свойства системы, например ее молярного объема

$$v_2 - v_1 = \Delta v \quad (1.6)$$

или давления $p_2 - p_1 = \Delta p$, не зависит от пути перехода системы из первого состояния во второе, но определяется только этими состояниями.

* Молярные значения экстенсивных свойств будут обозначаться подчеркнутой снизу буквой.

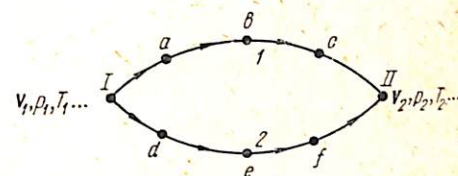


Рис. 1. Изменение состояния системы. (Состояние системы, характеризуемое свойствами v, p, T , условно изображается точкой)

* Говорят также о «параметрах состояния», имея в виду то, что в этой книге называется «свойством».

Здесь идет речь об этих, казалось бы, очевидных вещах в связи с тем, что, во-первых, не все свойства системы столь же наглядны, как объем и давление. А, во-вторых, читателю вскоре придется встретиться с величинами, также весьма важными, но не являющимися свойствами системы. Численное значение этих величин будет определяться именно характером пути изменения системы.

С математической точки зрения утверждение независимости изменения свойства от пути эквивалентно следующему положению: бесконечно малое изменение свойства системы является *полным дифференциалом*. В самом деле, любое свойство системы можно, по крайней мере в общем виде, представить как функцию других свойств. Например,

$$\underline{v} = f(p, T). \quad (1.7)$$

Эту функцию можно продифференцировать:

$$d\underline{v} = df(p, T) = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT. \quad (1.8)$$

Таким образом, бесконечно малое изменение свойства в самом деле выражается полным дифференциалом.

При конечном изменении системы, например при переходе из состояния I в состояние II (см. рис. 1), полное изменение свойства будет суммироваться из малых изменений на бесконечно малых отрезках пути. Иными словами, полное изменение свойства можно представить интегралом:

$$\int_1^2 d\underline{v} = \int_1^2 df(p, T) = \underline{v}_2 - \underline{v}_1 = \Delta \underline{v}. \quad (1.9)$$

Согласно теореме математического анализа интеграл от полного дифференциала не зависит от пути интегрирования. Таким образом, утверждение о независимости изменения свойства от пути можно заменить эквивалентным — изменение свойства является полным дифференциалом. Справедливо и обратное заключение — если изменение какой-либо величины не зависит от пути превращения, то эта величина является свойством системы.

Вернемся теперь к простым уравнениям состояния и газовой постоянной. Произведение давления на объем имеет размерность работы

$$p \left[\frac{\text{сила}}{\text{длина}^2} \right] v [\text{длина}^3] = [\text{сила} \cdot \text{длина}] = \text{работа};$$

следовательно, решая (1.4) относительно R , имеем

$$R = \frac{pv}{T} = \left[\frac{\text{работа}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right]. \quad (1.10)$$

При нормальных условиях, т. е. 0°C или $273,15\text{ K}$ и 1 атм , 1 моль идеального газа занимает объем $22,414\text{ л}$. Таким образом,

$$R = \frac{1 \cdot 22,414}{273,15} = 0,08206 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (1.11)$$

Здесь использована применяющаяся в термодинамике единица работы — литр · атмосфера. Легко перевести атмосферу в дин/см², записав следующий ряд: $1\text{ атм} = 76\text{ см рт.ст.} \cdot 13,595 = 1033,2\text{ г/см}^2 \cdot 981 = 1,013 \cdot 10^6\text{ дин/см}^2$. Теперь получим

$$R = \frac{1,03 \cdot 10^6 \cdot 22414}{273,15} = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \quad (1.12)$$

В настоящее время основной единицей количества теплоты считается джоуль*. Однако еще продолжают использовать и калорию, не связывая ее с нагревом воды, а определяя просто соотношением

$$1\text{ кал} \equiv 4,1840\text{ Дж}, \quad (1.13)$$

поэтому

$$R = 1,987\text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}. \quad (1.14)$$

Уравнение состояния идеального газа (1.4) применимо приближенно и к реальным газам, если только давление не слишком высокое, а температура не очень низкая. Газы типа азота и кислорода при обычных условиях подчиняются уравнению (1.4) с точностью до нескольких десятых долей процента. С помощью этого уравнения решаются, правда с меньшей точностью, очень многие задачи физической химии. Например, уравнение (1.5) можно представить в виде

$$pV = nRT \frac{Mg}{M} = RTg \quad (1.15)$$

где g — навеска вещества; M — его мольная масса. Получив при известной температуре вещество в газообразном (парообразном) состоянии, измерив объем и давление, можно определить его мольную массу (метод В. Майера). Не будет преувеличением сказать, что вся классическая физическая химия и термодинамика связаны в своих приложениях с уравнением идеального газа.

В термодинамике и физической химии функциональные зависимости часто изображают посредством графиков. В частности, широко используются так называемые *изотермы*. Примером может служить зависимость объема газа от давления при постоянной температуре:

$$\underline{v} = f(p) \quad (T = \text{const}). \quad (1.16)$$

* В СССР, вероятно, будет введена Международная система единиц СИ, согласно которой единицей количества энергии, работы и теплоты является *джоуль*. Однако, поскольку до настоящего времени практически все основные справочники термохимических и термодинамических величин используют *термохимическую калорию*, мы во избежание возможной путаницы считаем целесообразным оставить в учебном пособии ту же систему единиц.

Кроме определяемой (1.13) термохимической калории, исключительно используемой в настоящей книге, применяется еще «техническая калория», равная $4,1868\text{ Дж}$.

Для идеального газа зависимость

$$\underline{v} = \frac{RT}{p} = \frac{\text{const}}{p}$$

представляет собой равностороннюю гиперболу, положение которой зависит от температуры. На рис. 2 приведены две изотермы идеального газа при 0 и 100°C. Там же показаны экспериментальные (реальные) изотермы для азота. Соответствующие азоту прерывистые кривые за-

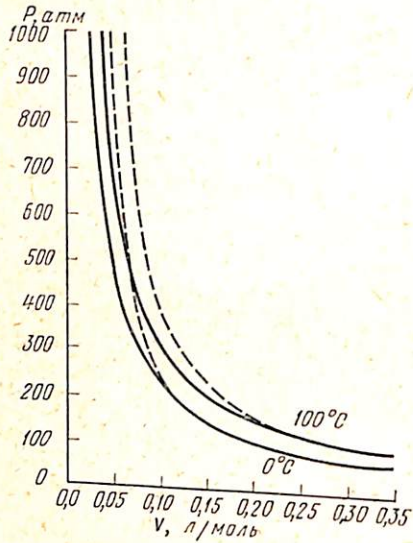


Рис. 2. Изотермы идеального и реального газа: сплошные кривые — гиперболы, построенные по уравнению $p\underline{v} = RT$; пунктирные кривые — реальные изотермы для азота

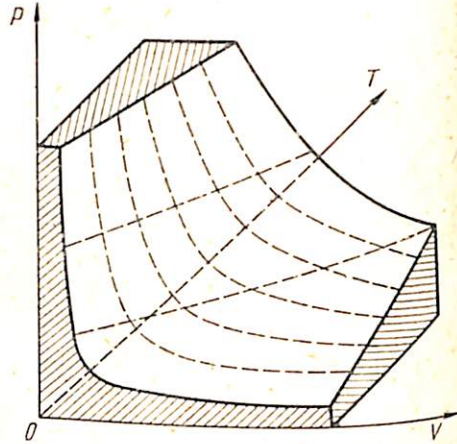


Рис. 3. Поверхность $p - v - T$ для идеального газа, представляющая графическое изображение уравнения состояния $p\underline{v} = RT$

метно отклоняются от идеальных изотерм в области высоких давлений, где сжимаемость реального газа меньше, чем идеального, и давление с уменьшением объема растет быстрее. При понижении давления сплошные и прерывистые кривые на рисунке данного масштаба сливаются, т. е. по мере уменьшения давления (повышения температуры) свойства реального газа приближаются к свойствам идеального.

Если рассматривать уравнение $p\underline{v} = RT$ в целом как зависимость $p - v - T$, то графически оно изобразится поверхностью (рис. 3). Некоторые пересечения поверхности с плоскостями, соответствующими постоянным температурам, изображены на этом рисунке прерывистыми линиями.

Отклонение поведения реального газа от идеального увеличивается также при понижении температуры. На рис. 4 приведен ряд изотерм для двуокиси углерода. Как видно, при температурах ниже 31,3°C на изотермах появляются горизонтальные участки, соответствующие области сосуществования пара и жидкости (двухфазная система). На-

блюдающиеся здесь явления лучше проследить по рис. 5. На рисунке прерывистой кривой показана критическая изотерма, т. е. изотерма при критической температуре, выше которой газ никаким сжатием нельзя обратить в жидкость. Если сжимать один моль газа, находящегося в состоянии точки *a*, при постоянной температуре (на рис. 4 для двуокиси углерода соответствующая изотерма отмечается температурой примерно 21°C), то сначала уменьшение объема сопровождается повышением давления, но начиная от состояния, соответствующего точке *b*, дальнейшее уменьшение объема происходит при постоянном давлении. Собственно говоря, при этой температуре данное вещество является не газом, а паром, который в точке *b* становится насыщенным. На протяжении прямой *bc* происходит конденсация пара. Объем, соответствующий точке *b*, представляет собой мольный объем насыщенного пара $\underline{v}_п$, а в точке *c* — мольный объем жидкости $\underline{v}_ж$.

Резкое увеличение давления от точки *c* связано с малой сжимаемостью жидкости. При более высоких температурах наблюдается аналогичная кривая, однако ее горизонтальный участок, т. е. область сосуществования жидкости и пара, сокращается и при критической температуре исчезает вовсе. На рис. 5 область двухфазных систем (пар + жидкость) заштрихована. Точка, лежащая на вершине области сосуществования пара и жидкости, называется критической точкой. В системе $p - v$ ей соответствуют координаты — критический объем $\underline{v}_кр$ и критическое давление $p_{кр}$, являющиеся наряду с критической температурой величинами, характеризующими вещество. В табл. 2 приведены значения критических величин для некоторых веществ.

Итак, путь *abdch* превращения пара в жидкость проходит через гетерогенную, т. е. неоднородную, область, где система разделяется на две фазы — жидкую и парообразную. Однако, следуя по пути *agfeh*, пар можно перевести в жидкость и непрерывным путем в обход гетеро-

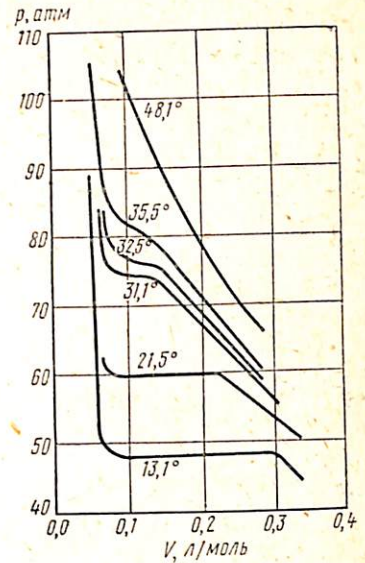


Рис. 4. Изотермы для двуокиси углерода: критическая изотерма соответствует $31,1^\circ\text{C} = t_{кр}$

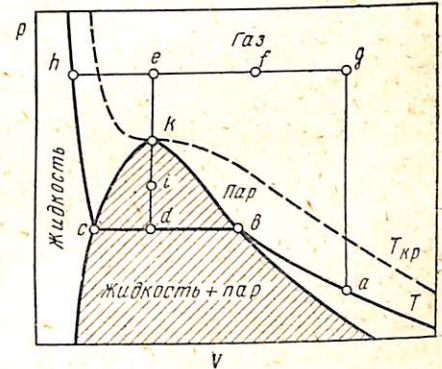


Рис. 5. Схематическая диаграмма состояния системы пар — жидкость

Критические величины для некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}, K$	$p_{кр}, атм$	$v_{кр}', см^3/моль$	Вещество	$T_{кр}, K$	$p_{кр}, атм$	$v_{кр}', см^3/моль$
Ar	150,87	48,34	74,56	SO ₂	430,25	77,65	430,7
Cl ₂	417,1	76,1	123,4	SO ₃	491,4	83,8	126,5
CO	134,4	34,6	90,03	Xe	289,9	58,2	118,8
CO ₂	304,18	72,83	94,23	CCl ₄	556,25	44,82	275,8
CS ₂	546,15	72,87	172,7	CCl ₂ F ₂	385	39,6	218
HCl	324,6	81,6	86,0	CH ₄	190,25	45,6	98,77
He	5,23	2,26	61,55	CH ₃ Cl	416,2	65,92	136,4
Hg	1735	1042	40,12	CH ₃ OH	513,1	78,50	117,7
H ₂	33,2	12,8	69,68	C ₂ H ₂	308,6	61,65	112,9
H ₂ O	647,3	218,5	55,44	C ₂ H ₄	282,8	50,55	126,1
D ₂ O	644,6	218,6	55,16	C ₂ H ₆	305,7	48,7	141,7
Kr	209,39	45,18	92,08	CH ₃ COOH	594,7	57,11	171,2
Ne	44,75	26,86	44,30	C ₂ H ₅ OH	516,2	62,95	167,2
NH ₃	405,5	112,2	72,02	CH ₃ COCH ₃	508,5	46,6	213
N ₂	125,97	33,49	90,03	n-C ₅ H ₁₂	470,3	33,04	310,2
NO	177,1	64	57,25	C ₆ H ₆	516,6	47,89	256,4
N ₂ O	311,9	77,5	96,92	n-C ₆ H ₁₄	507,9	29,62	367,4
O ₂	154,28	49,71	74,42	C ₆ H ₅ Cl	632,3	44,64	307,8
Rn	377,5	—	—	n-C ₇ H ₁₆	539,95	26,88	427,7
SnCl ₄	591,8	33,95	351,2	C ₆ H ₅ CH ₃	593,8	41,6	315

генной области, т. е. без разделения системы на две фазы. Далее представим себе запаянную пробирку, в которой содержатся жидкость и пар в состоянии, соответствующем точке d . Жидкость и пар разделены мениском. Если из точки d вести систему по пути $dike$, т. е. повышать температуру, то в точке k мениск исчезнет — в критической точке свойства пара и жидкости одинаковы. Существенно представить себе изменения плотностей жидкости и пара на пути dik . По мере повышения температуры плотность жидкости вследствие обычного термического расширения уменьшается, что же касается насыщенного пара, то его плотность, наоборот, увеличивается вследствие перехода части жидкости в пар и возрастания общего давления системы. В связи с этим полезно привести эмпирическое правило прямолинейного диаметра (правило Кальете и Матнаса), согласно которому средняя плотность

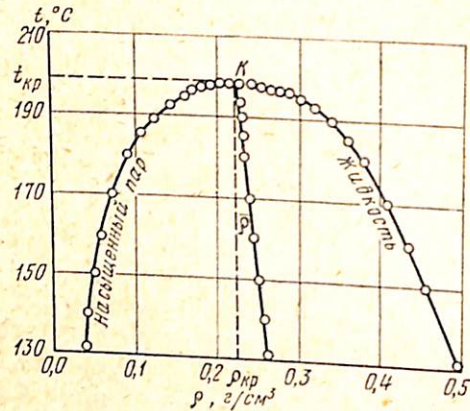


Рис. 6. Зависимость плотностей ρ жидкости и насыщенного пара от температуры T для нормального пентана

жидкости и насыщенного пара является линейной функцией температуры, т. е.

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} (\rho_{ж} + \rho_{п}) = A + Bt, \quad (1.17)$$

где A и B — постоянные для данного вещества величины. Это правило иллюстрируется рис. 6, где приведены зависимости упомянутых плотностей для нормального пентана. Кривые плотностей, как видно из рисунка, сливаются в критической точке. Можно указать, что измерения плотностей (для удельных объемов) при температурах, близких к критической, затруднительны, а критическую температуру можно определить с довольно большой точностью, наблюдая, например, исчезновение мениска. Поэтому правило прямолинейного диаметра удобно использовать для определения критической плотности (критического объема), экстраполируя прямую ρ до критической температуры.

Как уже известно, уравнение (1.5) не отражает поведение реальных газов, особенно при температурах ниже критических. В связи с этим было предложено много других уравнений, связывающих переменные ρ , v , T и точнее передающих реальные зависимости. Наиболее известно из этих уравнений уравнение Ван-дер-Ваальса, учитывающее собственный объем молекул, который в кинетической теории идеального газа считается пренебрежимо малым по сравнению с объемом газа. Учитываются также силы взаимодействия между молекулами, зависящие от расстояния между ними. Если представить молекулы газа в виде несжимаемых шаров диаметром σ , то, как видно из рис. 7, вокруг каждой молекулы существует «запрещенный объем» радиуса σ , внутри ко-

торого не может проникнуть центр другой молекулы. Если обозначить число Авогадро через N_A то запрещенный объем на один моль составит $(4/3) N_A \pi \sigma^3$, но так как в столкновении участвуют две молекулы, объем, не доступный для свободного движения молекул, следует считать равным половине указанного. Таким образом, для свободного движения молекул останется объем

$$v - b,$$

где v , как и прежде, — мольный объем газа, а $b = 4 \left(\frac{1}{6} N_A \pi \sigma^3 \right)$, т. е. представляет собой учетверенный собственный объем молекул.

Силы взаимодействия между молекулами (силы Ван-дер-Ваальса) очень быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами. В данном случае они считаются обратно пропорциональными шестой степени расстояния или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы взаимодействия в целом суммируются с внешним давлением, удерживающим газ в данном объеме. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$(v - b) \left(p + \frac{a}{v^2} \right) = RT \quad (1.18)$$

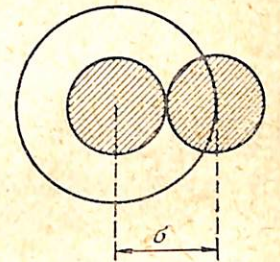


Рис. 7. К определению запрещенного объема b по Ван-дер-Ваальсу

- М. Планк. Введение в теоретическую физику. Ч. V. Теория теплоты. М.—Л., ОНТИ, 1935.
 Дж. Майер и М. Гепперт-Майер. Статистическая механика, М., ИЛ, 1952.
 N. S. Taylor a. S. Glasston. A Treatise on Physical Chemistry, v. 2. States of Matter, 2d printing, Nostrang Co, NY—L, 1952.
 С. Глессгон. Теоретическая химия. М., ИЛ, 1950.
 Г. Герцберг. Строение и спектры двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
 М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматлит, 1962.
 С. Бенсон. Термохимическая кинетика. М., «Мир», 1971.

III. Справочники и задачки

- Справочник химика. Т.I—III. М.—Л., Госхимиздат, 1963; М.—Л., «Химия», 1964.
 Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I и II. Под ред. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
 Э. Гугенгейм и Дж. Пру. Физико-химические расчеты. М.—Л., ИЛ, 1958.
 Р. Вернер. Термохимические расчеты. М., ИЛ, 1950.
 Г. Паркс и Г. Хаффман. Свободные энергии органических соединений. М., ОНТИ, 1936.
 М. Х. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. М., Госхимиздат, 1950.
 В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1975.
 D. R. Stull and H. Prophet. JANAF Thermochemical Tables. Office of standard Referenc Data. Washington, 1971. National Bureau of Standards.

IV. Неравновесная термодинамика

- И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., ИЛ, 1960.
 Р. Хаазе. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967.
 С. Де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
 P. Glansdorf, I. Prigogine. Thermodynamic Theory of structure, Stability and Fluctuations. L—NY—S—T, Wiley, 1971.
 Имеется русский перевод:
 П. Глансдорф, И. Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., «Мир», 1973.
 И. Пригожин, Ж. Николис. Усп. физ. наук. Т., 109, вып. 3, 1973, с. 517—544.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Глава I. Некоторые общие понятия и уравнения состояния	5
§ 1. Введение	7
§ 2. Система. Состояние системы. Уравнение состояния. Парциальные мольные величины. Химическая переменная	27
§ 3. Энергия, работа, теплота	31
Глава II. Нулевой и первый закон термодинамики	34
§ 1. Равновесие. Нулевой закон термодинамики	35
§ 2. Работа процесса	
§ 3. Первый закон термодинамики	
§ 4. Некоторые простые применения первого закона. Работа расширения — сжатия идеального газа	38
§ 5. Применение первого закона к многокомпонентным закрытым системам. Калорические коэффициенты. Химическая переменная	46
§ 6. Основные законы термодинамики. Закон Гесса	53
§ 7. Основные законы термодинамики. Формула Кирхгофа	60
§ 8. Теплоемкость твердых веществ по Эйнштейну и Дебаю	66
§ 9. О равновесных и обратимых процессах	70
Глава III. Второй и третий законы термодинамики	74
§ 1. Самопроизвольный и несамопроизвольный процессы. Равновесие	76
§ 2. Различные формулировки второго закона	84
§ 3. Интегрирующий множитель теплоты равновесного процесса	89
§ 4. Применение второго закона к изолированной системе. Критерий равновесия и самопроизвольности процесса	91
§ 5. Изменение энтропии в некоторых равновесных процессах	98
§ 6. Постулат Планка (третий закон термодинамики)	100
Глава IV. Применение второго закона к изотермическим системам	100
§ 1. Критерии самопроизвольности процессов и равновесия. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса	106
Глава V. Применение энергии Гиббса к изучению равновесий в физико-химических системах	114
§ 1. Фазовые равновесия (переходы) I рода	114
§ 2. Конфигурационные эффекты. Фазовые переходы второго рода. Формулы Эрнфеста	127
§ 3. Термодинамические характеристики химической реакции. Химическое сродство	132
§ 4. Стандартное измерение энергии Гиббса при реакции	138
§ 5. Зависимость энергии Гиббса реакции от температуры	141
§ 6. Химическое равновесие	152
§ 7. Закон действующих масс	155
§ 8. Открытые системы. Метод химических потенциалов. Фундаментальное уравнение Гиббса.	158
§ 9. Применение химического потенциала к изучению химических равновесий в идеально газовой смеси. Связь различных выражений константы равновесия	162
§ 10. Влияние температуры на константу равновесия	164
§ 11. Расчет равновесий некоторых газовых реакций при различных температурах. Определение равновесных выходов по константе равновесия	168
	389

§ 12.	Гетерогенные химические равновесия	178
§ 13.	Равновесие в реальных системах. Летучесть и активность	181
§ 14.	О фазовых равновесиях при высоких давлениях	191
§ 15.	Энтропия и химическая термодинамика	193
Г л а в а VI. Элементы статистической термодинамики		198
§ 1.	Энтропия и неупорядоченность состояния системы	198
§ 2.	Механическое описание молекулярной системы	200
§ 3.	Микросостояния и ансамбли Гиббса	202
§ 4.	Теорема Лиувилля	204
§ 5.	Эргодная гипотеза и основные постулаты классической статистической механики	206
§ 6.	Подсчет микросостояний по Больцману	208
§ 7.	Термодинамическая вероятность и энтропия	210
§ 8.	Закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана)	216
§ 9.	Термодинамическая вероятность и законы распределения в квантовых статистиках	222
§ 10.	Определение молекулярной суммы по состояниям	227
§ 11.	Некоторые применения закона Больцмана к одноатомному идеальному газу	228
§ 12.	Проблема «отрицательных температур»	234
§ 13.	Сумма по состояниям системы в классической и квантовой статистиках	237
§ 14.	Связь сумм по состояниям с термодинамическими функциями и константой равновесия	241
§ 15.	Некоторые значения вырожденности уровней энергии	246
§ 16.	Приближенные значения суммы по состояниям идеального газа	246
§ 17.	Простейшие суммы по состояниям для отдельных видов движения	247
§ 18.	Вычисление термодинамических свойств одноатомных и двухатомных идеальных газов	262
§ 19.	Некоторые методы определения энергетических уровней и других характеристик молекулы	268
Г л а в а VII. Некоторые сведения о растворах		285
§ 1.	Общие замечания и единицы концентрации	285
§ 2.	Парциальные молярные величины	287
§ 3.	Идеальные растворы	292
§ 4.	Растворы, отклоняющиеся от закона Рауля	296
§ 5.	Ограниченная растворимость жидкостей	298
§ 6.	Разделение жидких бинарных растворов	301
§ 7.	Температуры кипения и замерзания растворов нелетучих веществ, эбулиоскопия и криоскопия	306
Г л а в а VIII. Правило фаз		310
§ 1.	Общие понятия и вывод правила фаз	310
§ 2.	Некоторые однокомпонентные системы	316
§ 3.	Типы диаграмм кристаллизации двухкомпонентных систем	319
§ 4.	О трехкомпонентных системах	325
Г л а в а IX. Применение термодинамики к неравновесным процессам		330
Введение. Методы и разделенные системы		330
§ 1.	Основные понятия и определения	332
§ 2.	Связь некомпенсированной теплоты с изменением термодинамических функций	332
§ 3.	Химическая переменная, химическое сродство и первый закон термодинамики	333
§ 4.	Химическая переменная и второй закон. Скорость возникновения энтропии	336
§ 5.	Скорость возникновения энтропии при теплопередаче	337
§ 6.	Открытые системы. Первый закон термодинамики	339
§ 7.	Возникновение энтропии в открытых системах. Представление о связи между потоками	340
§ 8.	Уравнение Гиббса и баланс энтропии	342
Непрерывные системы		344
§ 9.	Составление материальных и энергетических балансов	344

§ 10.	Локальный баланс энтропии для непрерывной системы. Соотношения Онзагера	351
§ 11.	Явления переноса и скорость химической реакции	357
§ 12.	Релаксационные процессы и время релаксации	369
§ 13.	Стационарные состояния в непрерывных системах. Теорема Гландорфа — Пригожина	375
§ 14.	Диффузия в системах с однородной температурой	376
§ 15.	О диффузии в системах с неоднородной температурой	379
§ 16.	Электрокинетические эффекты	382
Приложения		384
Основная литература		387