

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”

Нижний Новгород
2012

УДК 541.15
ББК 24

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ТЕРМОДИНАМИКИ: Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – с.

Рецензент:

В четвертой части конспекта лекций излагаются основные идеи термодинамики, раскрывается содержание понятий энергии, теплоты, работы, энтропии, теплоемкости, химического потенциала, выводятся важнейшие математические выражения, необходимые для решения расчетных задач.

Конспект лекций предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

УДК 541.15
ББК 24

Основные идеи термодинамики

Термодинамика – раздел науки, изучающий взаимодействие тел внутри системы и взаимодействие системы с окружающей средой. Термодинамика описывает явления и процессы на макроскопическом уровне и не претендует на раскрытие их механизма. Химическая термодинамика применяет закономерности термодинамики к химическим реакциям и фазовым переходам.

Энергия и ее виды. Энергия (R.Clausius, Германия, 1864) – это количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Классификация видов энергии связана с различными формами движения.

Механическая энергия есть сумма потенциальной энергии системы в некотором поле и ее кинетической энергии как целостного движущегося тела.

Внутренняя энергия U включает энергию движения частиц вещества (поступательную, вращательную, колебательную), энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию движения электронов в атомах и энергию, заключенную в атомных ядрах и нуклонах. Перечисленные выше составляющие механической энергии во внутреннюю энергию не входят. Однако их сумма есть общий запас энергии системы.

Абсолютное значение внутренней энергии не определено. Однако для решения задач термодинамики достаточно знать только ее изменение ΔU .

Формы передачи энергии. Теплота Q представляет собой форму передачи энергии посредством столкновения хаотически движущихся частиц.

Работа W есть форма передачи энергии посредством направленного перемещения частиц системы.

Бесконечно малое количество передаваемой теплоты δQ и совершаемой работы δW может быть представлено произведением фактора интенсивности I и бесконечно малого изменения фактора емкости (экстенсивной величины) dE , т.е. в виде $I dE$.

Передача энергии имеет место только в том случае, если $IdE \neq 0$, т.е.: 1. фактор интенсивности имеет ненулевое значение и 2. фактор емкости изменяется.

Теплота считается положительной ($\delta Q > 0$), если система получает энергию из окружающей среды. Работа считается положительной ($\delta W > 0$), если она совершается системой против внешних сил (окружающей среды).

Представление теплоты и работы через факторы интенсивности и емкости. Бесконечно малое количество теплоты и работы представляется произведением обобщенной силы I на изменение обобщенной координаты dE .

δW	I	dE
Работа по перемещению тела Fdl	Приложенная сила F , в том числе сила тяжести mg	Элементарное перемещение dl , в том числе по высоте dh
Работа расширения PdV	Давление P , или отношение приложенной силы к площади F/A	Изменение объема dV , или произведение перемещения на площадь Adl
Работа по созданию поверхности σdA	Поверхностное натяжение σ – работа по созданию единицы площади поверхности	Добавленная поверхность dA
Работа по переносу заряда Edq	Разность потенциалов E , или работа по перемещению единицы заряда	Перемещенный заряд dq
Работа химической реакции $Md\chi$	Химическое сродство M – работа химической реакции, совершенная за единичное изменение химической переменной	Химическая переменная $d\chi$

Все виды работы, кроме работы расширения, объединяются понятием полезной работы.

Приведенные примеры показывают, что каждый из видов работы характеризуется качественным своеобразием и неповторимостью, что находит отражение в многообразии изменений dE .

Что касается теплоты, то связанное с ней хаотическое движение частиц настолько однообразно, что для выражения элементарного количества теплоты δQ достаточно только одного способа.

δQ	I	dE
Элементарное количество теплоты TdS	Температура T – мера интенсивности хаотического движения частиц, связанная со средней скоростью их движения	Изменение энтропии dS , отражающее создание новых возможностей для хаотического движения

Увеличение энтропии dS (R.Clausius, Германия, 1865) связано с развитием беспорядка в системе, появлением новых возможностей хаотического движения, появлением новых хаотически движущихся частиц, появлению частиц в тех частях пространства системы, где они прежде отсутствовали и др.

Величина энтропии характеризует систему на макроскопическом уровне, т.е. на уровне фазы, где имеет место сложившееся для вещества межатомное и межмолекулярное взаимодействие.

На микроскопическом уровне, т.е. на уровне отдельных частиц, система характеризуется термодинамической вероятностью ω , которая представляет собой число способов (микросостояний), которым реализуется данное макросостояние. Это значение предполагает, что для каждой частицы указаны ее координаты в пространстве, ее ориентация и направление перемещения. Энтропия и термодинамическая вероятность связаны постулатом Больцмана (L.Boltzmann, 1872, Австрия):

$$S = k \ln w ,$$

где

$$k = \frac{R}{N_A} -$$

постоянная Больцмана.

Размерность энтропии – Дж/К. Это вытекает как из определения $\delta Q = TdS$, так и из размерности постоянной Больцмана. Такая размерность соответствует и экстенсивной природе энтропии как физической величины.

Изменение энтропии в различных процессах. Рассмотрим качественно на примерах, как изменяется энтропия системы в распространенных физико-химических процессах.

Пример 1. Энтропия жидкого вещества больше, чем твердого. Микроскопические частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, способны лишь совершать колебания около равновесного положения. В жидкости те же частицы могут произвольно ориентироваться относительно друг друга и меняться местами в процессе теплового движения.

Пример 2. Сравнивая жидкость и газ замечаем, что молекулы в газовой фазе обладают большей свободой перемещения. Они занимают весь предоставленный газу объем, в то время как у жидкостей они образуют компактные конденсированные тела. Поэтому энтропия газообразных веществ выше, чем у жидких.

Пример 3. Аналогичные выводы об увеличении энтропии в процессе растворения можно сделать, сравнивая вещество, находящееся в конденсированной (твердой и жидкой) фазе, с тем же количеством вещества, находящимся в растворе. Растворитель создает пространство, которое смогут занять частицы растворенного вещества, подобно тому как молекулу газа занимают весь предоставленный ему объем.

Пример 4. По мере повышения температуры тела его энтропия увеличиваться. Это связано с тем, что при более

высокой температуре молекулы осваивают новые виды движения, что проявляется в нарастании беспорядка в системе. Энтропия увеличивается не только при повышении температуры, но и при других процессах, в которых создаются дополнительные возможности для хаотического движения частиц, например, при измельчении тел, увеличении объема системы, растворении вещества, десорбции газа.

Пример 5. Энтропия аморфных и стеклообразных тел больше, чем кристаллических, из-за отсутствия в их структуре дальнего порядка. Аморфные и стеклообразные тела имеют структуру жидкости, но обладают механическими свойствами твердого тела.

Пример 6. Возрастание энтропии происходит при увеличении числа частиц в системе, так как каждая из них вносит свой вклад в хаотическое движение. Помещение новых частиц в систему, а также процессы разложения вещества на несколько новых веществ сопровождаются увеличением энтропии. Особенно сильно энтропия возрастает, если в результате реакции образуются газообразные вещества.

Пример 7. Для веществ с высокой твердостью (алмаз, корунд) энтропия меньше, чем для аналогичных по составу веществ с меньшей твердостью (графит или уголь, аморфный оксид алюминия).

Пример 8. Существенные изменения энтропии имеют место, если изменяется количество газообразных веществ. Твердофазные превращения равных количеств веществ сопровождаются меньшими изменениями энтропии, чем превращения тех же количеств газообразных веществ.

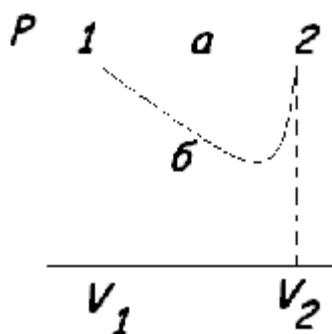
Пример 9. Увеличение числа атомов в молекуле приводит к увеличению энтропии вещества. Это увеличение не является пропорциональным в силу существования химических связей, ограничивающих подвижность атомов в молекулах. Так,

молярные значения энтропии различных форм кислорода приведены ниже.

$$\begin{aligned} S_{298}^{\circ}(\text{O}) &= 161 \text{ Дж/моль К,} \\ S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) &= 205 \text{ Дж/моль К,} \\ S_{298}^{\circ}(\text{O}_3) &= 239 \text{ Дж/моль К.} \end{aligned}$$

Зависимость δQ и δW от пути процесса. В процессе передачи энергии в форме теплоты или работы по мере изменения экстенсивного свойства E имеет место изменение интенсивного свойства I , т.е. $I = I(E)$. Зависимость $I(E)$ определяется характером процесса и зависит от его пути, а значит, δQ и δW также зависят от пути процесса, т.к. $\delta Q = I(E)dE$ и $\delta W = I(E)dE$. Конечное (полное) изменение Q и W получают интегрированием, т. е. суммированием бесконечно малых вкладов δQ и δW на участках пути, для которых соответствующее интенсивное свойство I можно считать постоянным.

Пример. Сравните работу расширения идеального газа в двух процессах: изобарном (отрезок a) и некотором другом процессе (кривая b).



Несмотря на то, что исходное (1) и конечное (2) состояния одинаковы, работа расширения будет отличаться, причем на пути a она больше, чем на пути b , на что указывают различные площади криволинейных трапеций $V_1 - 1 - a - 2 - V_2$ (изобарный процесс) и $V_1 - 1 - b - 2 - V_2$ (некоторый другой процесс).

Первое начало термодинамики. Первое начало термодинамики устанавливает связь изменения внутренней энергии с подведенной теплотой и совершенной работой.

Подведенная к системе теплота расходуется на увеличение внутренней энергии и совершение работы:

$$dQ = dU + dW \text{ в дифференциальной форме,}$$

$$Q = \Delta U + W \text{ в конечных приращениях.}$$

Разность $dQ - dW = dU$ или $Q - W = \Delta U$ не зависит от пути процесса. Если на одном пути $Q_1 > Q_2$, то на нем же $W_1 > W_2$, причем на ту же величину, так что разность $Q_1 - Q_2 = W_1 - W_2$. Изменение внутренней энергии не зависит от пути процесса. Внутренняя энергия является функцией состояния.

Из истории. 1. Врач и естествоиспытатель Ю.Майер (J.Mayer, 1840, Германия) установил, что количество окисляющихся в организме продуктов (величина, связанная с Q) возрастает с увеличением выполняемой работы (величина, связанная с W).

2. Из электрических опытов Дж.Джоуль (J.Joule, 1843, Великобритания) установил механический эквивалент теплоты, показав, что всю работу можно превратить в теплоту, не изменяя внутренней энергии.

3. Г.Гельмгольц (G.Helmholtz, 1847, Германия) распространил первое начало термодинамики на все виды сил и работ, придав ему современную формулировку.

Второе начало термодинамики. Все известные формулировки второго начала (всего их 18) содержат перечень самопроизвольных и несамопроизвольных процессов или указывают на направление процесса. Например:

1. Невозможно самопроизвольная передача теплоты от холодного тела к горячему (R.Clausius, 1850, Германия).

2. Энтропия изолированной системы стремится к максимуму (R.Clausius, 1865, Германия).

Все формулировки второго начала равноценны и вытекают друг из друга. Их подробный анализ имеется в монографии: Путилов К.А. Термодинамика.- М.: Наука, 1971. Покажем, к примеру, равноценность этих.

Рассмотрим изолированную систему из двух тел, температуры которых отличаются, причем $T_2 > T_1$. Согласно первой формулировке, между этими телами происходит передача элементарного количества теплоты δQ от второго к первому. Энтропия каждого тела изменится, и общее изменение энтропии (как экстенсивной функции состояния) составит

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} = dQ \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} > 0,$$

поскольку по условию $T_2 > T_1$. Изменение энтропии $dS > 0$, и она по мере теплопередачи будет возрастать и стремиться к максимуму, согласно другой формулировке. В случае $T_2 = T_1$ теплота не передается, $\delta Q = 0$, что отвечает тепловому равновесию и максимальному значению энтропии.

Объединенная формулировка первого и второго начал термодинамики. Принимая во внимание выражение теплоты и работы через IdE , приходим к выражению

$$TdS = dU + PdV + dW_{пол}.$$

Это и есть объединенная формулировка. Здесь выделены отдельно элементарные работа расширения PdV и полезная работа $\delta W_{пол}$.

Понятие энтальпии. Энтальпия H есть функция состояния, определяемая равенством

$$H = U + PV.$$

Энтальпия экстенсивна, это следует из определения. Понятие введено Камерлинг-Оннесом (Kamerling-Onnes, 1909, Голландия).

Понятие теплового эффекта. Тепловым эффектом процесса называется количество теплоты, переданное к системе или полученное от нее при условии, что полезная работа не совершается:

$$dQ = dU + PdV.$$

Тепловой эффект в общем случае зависит от пути процесса. Особый интерес представляют изобарный и изохорный процесс.

Если $V = \text{const}$, то $dV = 0$ и $\delta Q_V = dU$.

Если $P = \text{const}$, то $\delta Q_P = dU + PdV$. Выполнив дифференцирование выражения для энтальпии $dH = dU + PdV + VdP$ и принимая во внимание $dP = 0$, получаем $\delta Q_P = dH$.

Для конечных изменений $Q_V = \Delta U$, $Q_P = \Delta H$.

Понятие теплоемкости. Теплоемкостью системы называется отношение количества теплоты, переданного системе, к изменению температуры, вызванному теплопередачей:

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Теплоемкость определяется условиями проведения процесса. Вводят понятия теплоемкости при постоянном давлении C_P и теплоемкости при постоянном объеме C_V , которые определяются через функции состояния:

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \frac{dH}{dT} \text{ и } C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dU}{dT}.$$

Теплоемкость является экстенсивной величиной, она измеряется в Дж/К или других родственных ей единицах. Для отражения теплоемкости веществ в справочниках пользуются молярной и удельной теплоемкостью:

$$c = \frac{C}{n} \text{ и } c_{y\partial} = \frac{C}{m}.$$

Здесь n – количество вещества, m – масса вещества.

Температурная зависимость внутренней энергии, энтальпии и энтропии. Понятие теплоемкости позволяет получить выражения для температурной зависимости важнейших термодинамических функций.

Из определения изобарной теплоемкости дифференциал энтальпии выражается так: $dH = C_P dT$. В результате интегрирования от состояния 1 до состояния 2 получаем:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT, \quad H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT, \quad H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT.$$

Аналогично из выражения $dU = C_V dT$ следует:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad U_2 = U_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

Температурная зависимость энтропии представится следующим образом:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C dT}{T}, \quad \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT, \quad S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}.$$

При вычислении энтропии в зависимости от вида процесса применяют величину C_P или C_V .

В практике расчетов преобладают два допущения.

1. Теплоемкость в рассматриваемом интервале температур постоянна. Тогда ее величина выносится за знак интеграла и получаются выражения:

$$H_2 = H_1 + C_P(T_2 - T_1), \quad U_2 = U_1 + C_V(T_2 - T_1), \quad S_2 = S_1 + C \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

2. Теплоемкость в рассматриваемом интервале температур изменяется, и эту температурную зависимость представляют в виде многочлена, например, $C_P = a + bT + cT^2$, где a , b , c – постоянные, значения которых для молярной теплоемкости приводятся в справочниках. В результате интегрирования получаем:

$$H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT,$$

$$H_2 = H_1 + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3),$$

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T} = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + cT \right) dT,$$

$$S_2 = S_1 + a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2).$$

Температурная зависимость внутренней энергии получается аналогично температурной зависимости энтальпии из коэффициентов температурной зависимости C_V .

Критерий самопроизвольного протекания процесса. Определение направления самопроизвольного протекания процесса является одной из задач термодинамики.

Если система является изолированной, то внешние факторы по определению не могут оказать воздействия на протекающий в ней процесс. Следовательно, любой протекающий в ней процесс окажется самопроизвольным и будет протекать в направлении увеличения энтропии системы:

$$dS > 0.$$

В закрытой системе процесс может протекать самопроизвольно до тех пор, пока система способна совершать полезную работу:

$$dW_{пол} > 0.$$

Выбор совершения полезной работы как критерия самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе основан на следующих положениях.

1. Энергия системы в самопроизвольном процессе уменьшается, и это приближает ее к более устойчивому состоянию (принцип наименьшей энергии).

2. Выбор выделения теплоты вместо совершения работы хотя и не противоречит принципу наименьшей энергии, но приводит к заключению о невозможности самопроизвольного протекания процессов, сопровождающихся поглощением

теплоты (эндотермических процессов), что не соответствует действительности.

Функция Гиббса и уравнение Гиббса–Гельмгольца.
Введем функцию состояния системы G следующим выражением:

$$G = H - TS = U + PV - TS .$$

Эта функция названа в честь одного из основателей термодинамики Дж.Гиббса (G.W.Gibbs, США).

Дифференциал функции Гиббса выглядит так:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT .$$

В изобарно-изотермических условиях, наиболее распространенных для изучения химических реакций, $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Поэтому в этих условиях $dP = 0$ и $dT = 0$, так что

$$dG_{P,T} = dU + PdV - TdS = dH - TdS .$$

Для конечных изменений функций состояния $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Это выражение представляет собой первую форму уравнения Гиббса–Гельмгольца.

Функция Гиббса может быть критерием самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе. Так, согласно объединенной формулировке первого и второго начал термодинамики

$$TdS = dU + PdV + dW_{\text{пол}}$$

следует, что

$$-dW_{\text{пол}} = dU + PdV - TdS \text{ и } dG = -dW_{\text{пол}} + VdP - SdT .$$

Получается, что в изобарно – изотермических условиях ($dP = 0$ и $dT = 0$) система совершает полезную работу, равную убыли функции Гиббса.

Если $dG = 0$, то полезная работа не совершается, и система находится в равновесии.

Если $dG < 0$, то система может совершить полезную работу, что соответствует возможности самопроизвольного протекания процесса.

Если $dG > 0$, то процесс в системе может протекать только за счет изменений в окружающей среде и, следовательно, является несамопроизвольным.

Выполнив дифференцирование уравнения Гиббса – Гельмгольца по переменной T , получаем:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S.$$

С учетом этого уравнение Гиббса – Гельмгольца можно представить во второй форме, не содержащей в явном виде энтропии:

$$G = H + T \frac{\partial G}{\partial T}.$$

Дальнейшие преобразования этого выражения состоят в том, чтобы усмотреть в их результате дифференциал дроби:

$$-H = T \frac{\partial G}{\partial T} - G,$$

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

Третья форма уравнения Гиббса – Гельмгольца имеет вид:

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

Полученные формы выражений для уравнения Гиббса – Гельмгольца применяются для вывода термодинамических соотношений.

Химический потенциал. Из выражения

$$dG = -dW_{\text{пол}} + VdP - SdT$$

для равновесных ($\delta W_{\text{пол}} = 0$) изотермических ($dT = 0$) условий вытекает зависимость функции Гиббса от давления:

$$dG = VdP.$$

Пусть P – парциальное давление газа (или давление индивидуального газа). Из уравнения состояния следует, что

$$dG = \frac{nRT}{P} dP.$$

В результате интегрирования в пределах от некоторой фиксированной точки (P^0, G^0) до произвольной точки (P, G) получаем:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P nRT \frac{dP}{P}, \quad G - G^0 = nRT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{или} \quad G = G^0 + nRT \ln \frac{P}{P^0}.$$

Отношение

$$m = \frac{G}{n}$$

называют химическим потенциалом. Он показывает, как изменяется свободная энергия системы G по мере изменения количества вещества в ней (при постоянных прочих параметрах состояния). В результате деления на n получается:

$$m = m^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} = m^0 + RT \ln \bar{P}.$$

Здесь μ_0 – константа интегрирования, называемая стандартным химическим потенциалом, которая равна μ – химическому потенциалу при стандартном давлении P^0 . Отношение

$$\bar{P} = \frac{P}{P^0}$$

называется относительным парциальным давлением.

Выбор значения P^0 с точки зрения математического формализма является произвольным. Но с точки зрения физической сущности он определяет выбор системы стандартных состояний. Так, за стандартное состояние газа принимают состояние идеального газа при давлении 1 атм (и любой температуре): $P^0 = 1$ атм.

Замечание. Если вещество находится в конденсированной фазе (является твердым телом или жидкостью), то оно не производит давления, $dP = 0$. Тогда $dG = 0$ и в результате интегрирования $G - G^0 = 0$. Поэтому для конденсированных фаз $\mu = \mu^0$. Стандартным состоянием вещества, находящегося в конденсированной фазе, называется его реальное состояние при данной температуре и давлении 1 атм.

Несимметричная система стандартных состояний компонентов раствора. Напомним, что химический потенциал газообразного вещества

$$m = m^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}.$$

При $P = P^0 = 1$ атм химический потенциал

$$m = m^0.$$

Значение $P^0 = 1$ атм носит условный характер и связано с необходимостью выбора нижнего предела интегрирования.

Принимая во внимание пропорциональную зависимость парциального давления компонента P_i и его молярной концентрации в газовой фазе C_i вида

$$P_i = C_i RT,$$

можно было бы ввести равносильное первому определение:

$$m = m^0 + RT \ln \frac{C}{C^0}$$

и принять

$$C^o = \frac{P^o}{RT}.$$

В обоих случаях мерой отклонения системы от стандартного состояния является отношение давлений или концентраций.

Согласно физической теории растворов вводится аналогия между растворенным веществом в растворе и идеальным газом в пространстве. Растворитель создает пространство, в котором размещаются не взаимодействующие друг с другом растворенные частицы.

Для растворенного вещества по аналогии с газом принимают

$$m = m^o + RT \ln \frac{C}{C^o},$$

где $C^o = 1$ моль/л, то есть стандартным состоянием растворенного вещества является его состояние в растворе с концентрацией 1 моль/л.

Для растворителя принимают

$$m = m^o$$

независимо от концентрации растворенного вещества. Стандартное состояние растворителя – это состояние чистого растворителя. При низких концентрациях растворенного вещества оно практически не изменяется.

Поскольку растворенное вещество и растворитель рассматривается с разных точек зрения, то такая система стандартных состояний является несимметричной.

Таким образом, для рассмотренных к настоящему моменту случаев можно считать:

$$m = m^o + RT \ln X,$$

где X – мера отклонения системы от стандартного состояния:

$X = \frac{P}{P^0}$	для идеальных газов, $P^0 = 1$ атм,
$X = \frac{C}{C^0}$	для растворенного вещества, $C^0 = 1$ моль/л,
$X = 1$	для растворителя, так что $m = m^0$,
$X = 1$	для конденсированных фаз – нерастворимых и нелетучих веществ, для которых $m = m^0$.

Летучесть и активность. Для реальных газов и реальных растворов выражение

$$m = m^0 + RT \ln X$$

точно передает состояние вещества, если имеющееся межмолекулярное взаимодействие учесть в понятиях летучести и активности.

Летучесть f есть величина, аналогичная давлению газа и связанная с ним выражением

$$f = g(P) \cdot P,$$

где $\gamma(P)$ – коэффициент летучести. Тогда для реального газа

$$X = \frac{f}{f^0},$$

причем $f^0 = 1$ атм. Если газ приближается по свойствам к идеальному, что имеет место при низких давлениях, то $\gamma(P) \rightarrow 1$ и $f \rightarrow P$.

Аналогично для растворов активность a есть величина, связанная с молярной концентрацией выражением

$$a = g(C) \cdot C,$$

где $\gamma(C)$ – коэффициент активности. Тогда для реального раствора

$$X = \frac{a}{a^0},$$

причем $a^\circ = 1$ моль/л. По мере разбавления раствора $\gamma(C) \rightarrow 1$ и $a \rightarrow C$.

Таким образом, летучесть и активность представляют собой видоизмененные давление и молярную концентрацию соответственно. В понятиях летучести и активности учитывают отклонение свойств газов и растворенных веществ от свойств идеальных веществ.

В обобщенном выражении для химического потенциала

$$m = m^\circ + RT \ln X,$$

меру отклонения состояния вещества от стандартного можно выразить еще двумя способами:

$X = \frac{f}{f^\circ}$	для реальных газов, $f^\circ = 1$ атм,
$X = \frac{a}{a^\circ}$	для растворенного вещества в реальном растворе, $a^\circ = 1$ моль/л

ОСНОВНЫЕ ИДЕИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский
государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Подписано в печать . Формат 6084 1/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. . Уч-изд. л.
Заказ № . Тираж 150 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01