

ЕЩЕ РАЗ О ΔG ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Е. Б. Рудный , Л. Н. Сидоров

Химический факультет МГУ, Москва, 119899, Россия

При обучении химической термодинамике большую трудность у студентов вызывает соотношение

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p \quad (1)$$

Вопросы, что значит символ Δ и какова размерность K_p в уравнении 1, приводят даже наиболее способных студентов в состояние нервного напряжения.

В *J. Chem. Educ.* уравнению 1 уделялось много внимание (1–9). Авторы акцентировали внимание на то, что ΔG , о котором идет речь в уравнение 1, получается как производная от общей энергии Гиббса системы по химической переменной

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} \quad (2)$$

а смысл символа Δ отличается от

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (3)$$

где G_2 и G_1 – это энергии Гиббса всей системы в начальном и конечном состоянии. Для отличия знака ΔG в уравнениях 2 и 3 друг от друга предлагалось использовать специальные обозначения $\{\Delta \tilde{G}^{\circ} (3), \Delta_{p,T} G (6), \Delta \bar{G}^{\circ} (7), \Delta \blacksquare G^{\circ} (9)\}$ и специальное название {химическое дельта (7)}.

Традиция использования знака Δ в уравнении 1, которая приводит к двухсмысленностям в восприятии уравнений химической термодинамики (необходимо постоянно спрашивать себя, уравнение 2 или 3 имеется в виду), идет из истории химической термодинамики.

В истории химической термодинамики выделяют две ветви,

возникшие примерно в одинаковое время. Первое направление связано с использованием характеристических функций и разработано Гиббсом (1876 г) (10). Это направление использует понятия характеристических функций и химических потенциалов и широко применяет аппарат математического анализа. В оригинальных трудах Гиббса все уравнения записаны только через химические потенциалы, знак дельта вообще не используется, аналог уравнению 1 отсутствует. В последующих работах в рамках этого подхода ΔG дана интерпретация как $\sum_i \nu_i \mu_i$.

Второе направление, связано с именем Вант-Гоффа (1884) (11). Вант-Гофф не использовал понятия энтропии и других характеристических функций, а построил изложение на методе циклов и понятиях работы и теплоты. Он широко использовал понятие константы равновесия и именно у него впервые появилось уравнение типа (1). С небольшими модификациями его можно представить в виде¹

$$W = RT \ln K_c$$

где W – максимальная полезная работа. При выводе этого уравнения Вант-Гофф ввел представление о большом ящике, где протекает химическая реакция, который получил название ящик Вант-Гоффа.

Обратите внимание, что максимальная полезная работа ящика Вант-Гоффа равна конечному изменению некоторой функции состояния (например ΔG при постоянных температуре и давлении) и это приводит к интерпретации дельта в уравнении 1 в смысле уравне-

¹ в оригинале $\ln K = -E/(2T)$. Приведем еще одно уравнение в первоначальной записи из работы Вант-Гоффа $d \ln K/dT = q/(2T^2)$. Мы предлагаем вам догадаться, что означает константа 2 в этих уравнениях.

ния 3.

Подход Вант-Гоффа оказал более сильное влияние на развитие химической термодинамики, чем работы Гиббса. Работы Гиббса были недоступны большинству химиков начала века из-за абстрактности и математизированности подхода. Так вы не найдете в работах Гиббса вообще такого термина, как константа равновесия. В настоящее время ситуация изменилась. Подход Гиббса стал основополагающим при обучении и использовании химической термодинамики и это, несомненно, оправдано. Однако необходимо помнить, что терминология и обозначения во многом связаны с подходом Вант-Гоффа.

В настоящей работе мы хотим коснуться проблемы химической дельта с точки зрения сопоставления подходов Гиббса и Вант-Гоффа. При этом мы не будем придерживаться истории развития химической термодинамики, а просто рассмотрим возможные интерпретации ΔG , и в какой мере они соотносятся между собой.

Мы будем придерживаться обозначений, рекомендованных комиссией ИЮПАК (12), согласно которым уравнение 1 принимает вид

$$\Delta_r G_m^{\circ} = - RT \ln K^{\circ} \quad (4)$$

Большое разнообразие подстрочных и надстрочных индексов несколько затрудняет знакомство с химической термодинамикой, но, на наш взгляд, время, затраченное на обучение студентов пониманию рекомендованных обозначений, полностью себя оправдывает. Последовательное использование обозначений, рекомендованных ИЮПАК, приводит к большему пониманию записываемых уравнений и устраняет путаницу между разными понятиями. Так уравнение 4, при знании обозначений, само по себе дает ответы на вопросы, сформулированные в начале статьи после уравнения 1.

Мы начнем наше рассмотрение с обозначений, которые дадим для любого экстенсивного свойства Z химической системы (энтропия, энергия, энтальпия, объем и т. д.). Затем в рамках введенных обозначений предложим несколько интерпретаций для величины $\Delta_r Z_m$, следующих из подходов Гиббса и Вант-Гоффа. После этого перейдем к рассмотрению критериев химического равновесия, где получим величину $\Delta_r Z_m^0$ и дадим уже ее интерпретации также в рамках двух альтернативных подходов. В заключение мы рассмотрим связь K^0 с K_p и K_c .

Интегральное изменение экстенсивного свойства ΔZ в системе

Рассмотрим замкнутую систему, содержащую N веществ (начальные количества молей n_{i0}), среди которых может протекать одна химическая реакция. Формально это условие можно выразить как

$$\text{rang}(A) = N - 1 \quad (5)$$

где A – формульная матрица (13).

Протекание химической реакции, которую запишем в виде

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad (6)$$

соответствует изменению числа молей веществ, что можно описать введением одной химической переменной²

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i \quad (7)$$

Стехиометрический коэффициент ν считается положительным для продуктов и отрицательным для реагентов. Уравнение 7 является

² мы будем использовать название химическая переменная для того, что обычно называют степенью протекания. На наш взгляд, название степень протекания не очень удачно, так как невольно ассоциируется с безразмерной величиной.

определением химической переменной.

Условия 5-7 включают в себя случаи, когда в системе присутствуют инертные вещества (например растворитель), которые не принимают участия в протекаемой реакции. Для таких веществ стехиометрический коэффициент просто равен нулю.

Наиболее просто и естественно определяется изменение интегрального свойства системы, как

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 \quad (8)$$

где Z_2 и Z_1 это два состояния системы с разными значениями ξ .

Именно эта величина входит в такие уравнения как

$$\Delta U = Q_V$$

$$\Delta H = Q_P$$

$$-(\Delta F)_{V,T} = W_{\max}$$

$$-(\Delta G)_{P,T} = W_{\max}$$

Следует отметить, что значение ΔZ в уравнении 8 зависит не только от химической переменной, но и от того, какие переменные выбраны в качестве внешних.

Парциальное изменение экстенсивного свойства в системе $\Delta_r Z_m$

Экстенсивное свойство системы Z может быть записано как функция температуры, давления и числа молей

$$Z = Z(T, p; n_i)$$

где n_i есть сокращенная запись n_1, \dots, n_N . Тогда любое бесконечно малое изменение экстенсивного свойства системы, согласно математическому анализу, записывается в виде

$$dZ = (\partial Z / \partial T)_{p, n_i} dT + (\partial Z / \partial p)_{T, n_i} dp + \sum_i (\partial Z / \partial n_i)_{T, p, n_j} dn_i \quad (9)$$

При записи частных производных подразумевается, что $j \neq i$.

Частные производные по числу молей при постоянных температуре и давлении (парциальные мольные величины) играют особую

роль в химической термодинамике и имеют специальные обозначения

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = Z'_i$$

В термодинамике обычно принимается, что экстенсивные функции являются однородными функциями первого порядка

$$Z(p, T; kn_i) = k Z(p, T; n_i) \quad (10)$$

и можно записать согласно теореме Эйлера

$$Z = \sum_i n_i Z'_i \quad (11)$$

В свою очередь парциальные мольные величины – это однородные функции нулевого порядка

$$Z'_i(p, T; kn_i) = Z'_i(p, T; n_i) \quad (12)$$

Это соотношение говорит, что парциальные величины зависят только от состава системы и не зависят от суммарного числа молей в системе при постоянном составе.

Именно соотношения 10–12 придают производным $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ столь важное значение в химической термодинамике.

В случае рассматриваемой замкнутой системы с протеканием одной химической реакции изменение чисел молей однозначно задается химической переменной, поэтому можно записать

$$Z = Z(T, p, \xi)$$

Из уравнения 7 следует, что

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

и уравнение 9 переходит в

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\sum_i \nu_i Z'_i\right) d\xi \quad (13)$$

Отсюда можно увидеть, что

$$\sum_i \nu_i Z'_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (14)$$

Эту величину назовем изменением парциального свойства в химической реакции и, согласно рекомендациям ИЮПАК (12), она обоз-

начается как

$$\Delta_r Z_m \equiv \sum_i \nu_i Z'_i \quad (15)$$

Отметим, что слово изменение обычно опускается и это дает такие термины, как энтропия химической реакции $\Delta_r S_m$, энтальпия химической реакции $\Delta_r H_m$ и т. д.

Интегральное изменение экстенсивного свойства системы

на один моль химической переменной ΔZ_m

ΔZ – это разность экстенсивных величин, а $\Delta_r Z_m$ – разность интенсивных величин, что не позволяет сравнивать их между собой непосредственно. Однако, мы можем рассмотреть изменение ΔZ при изменении химической переменной на один моль $\Delta \xi = 1$ (один пробег реакции), другими словами, величину

$$\Delta Z_m = \Delta Z / \Delta \xi$$

Необходимо помнить, что общем случае отношение $\Delta Z / \Delta \xi$ зависит от величины $\Delta \xi$.

Рассмотрим связь между ΔZ_m и $\Delta_r Z_m$ в двух наиболее важных случаях.

Случай $p, T = \text{const}$

Рассмотрим случай, когда давление и температура системы остаются постоянными при переходе из состояния 1 в 2. Тогда

$$(\Delta Z_m)_{p, T} = \left\{ \int \Delta_r Z_m d\xi \right\} / \Delta \xi$$

Если бы $\Delta_r Z_m$ не зависело от значения химической переменной, то измерение экстенсивного свойства всей системы при постоянных температуре и давлении на один пробег реакции и $\Delta_r Z_m$ были бы численно равны между собой.

$$(\Delta Z_m)_{p, T} = \Delta_r Z_m \quad (16)$$

Уравнение 16 будет выполняться для всех реакций в случае использования ящика Вант-Гоффа - системы с большими числами молей всех веществ, и реагентов, и продуктов ($n_{oi} \rightarrow \infty$). В этом случае изменение химической переменной на конечную, но небольшую величину ($\Delta\xi = 1$, например) изменит мольные доли веществ на бесконечно малую величину, что оставит парциальные мольные величины без изменения и приведет к выполнению уравнения 16.

Случай $V, T = \text{const}$

Для нахождения величины $(\Delta Z_m)_{V,T}$ мы должны рассмотреть производную $(\partial Z/\partial\xi)_{V,T}$. Аналогично уравнению 14 можно получить

$$(\partial Z/\partial\xi)_{V,T} = \sum_i \nu_i (\partial Z/dn_i)_{V,T,n_j}$$

Производная $(\partial Z/dn_i)_{V,T,n_j}$ не имеет специального названия в термодинамике и для каждого экстенсивного свойства для нее можно получить свое выражение. Тем не менее, при рассмотрении сложной функции $Z\{V(p,T;n_i), T;n_i\}$, можно получить связь с соответствующей парциальной мольной величиной

$$(\partial Z/dn_i)_{V,T,n_j} = Z'_i - (\partial Z/\partial V)_{T,n_i} V'_i$$

Это дает

$$(\partial Z/\partial\xi)_{V,T} = \Delta_r Z_m - (\partial Z/\partial V)_{T,n_i} \Delta_r V_m$$

и

$$(\Delta Z_m)_{V,T} = \left\{ \int_{\xi=0}^{\xi} [\Delta_r Z_m - (\partial Z/\partial V)_{T,n_i} \Delta_r V_m] d\xi \right\} / \Delta\xi$$

Под интегралом находятся только интенсивные величины и при использовании ящика Вант-Гоффа следует ожидать, что они изменятся в незначительной степени при изменении ξ на один пробег реакции. Тогда

$$(\Delta Z_m)_{V,T} = \Delta_r Z_m - (\partial Z/\partial V)_{T,n_i} \Delta_r V_m \quad (17)$$

Интерпретации $\Delta_r Z_m$

Наиболее простая интерпретация величины $\Delta_r Z_m$ возникает при рассмотрении ящика Вант-Гоффа. Уравнение 16 показывает, что величина $\sum_i \nu_i Z'_i$ численно равно изменению экстенсивного свойства всей системы в ящике Вант-Гоффа на один пробег реакции при постоянной температуре и давлении. Такая интерпретация в рамках подхода Вант-Гоффа также объясняет, почему для обозначения алгебраической суммы $\sum_i \nu_i$ использован знак дельта.

Тем не менее следует подчеркнуть большую разницу между просто символом Δ (на один пробег реакции) и Δ_r ³. Уравнение 16 будет выполняться в общем случае только для ящика Вант-Гоффа при постоянных температуре и давлении. В то же время, когда мы говорим только о $\Delta_r Z_m$, мы говорим о производной $(\partial Z / \partial \xi)_{p, T}$ (уравнение 14), т.е. не о каком-либо процессе, но о состоянии системы при заданном значении химической переменной.

Подстрочные индексы p и T в уравнении 14 имеют несколько другой смысл, чем в уравнении 16. В уравнении 16 это внешние переменные, которые поддерживаются постоянными в химическом процессе. В уравнении 14 это всего лишь напоминание, что Z при взятии производной, считается функцией $Z(p, T, \xi)$. Чтобы показать это отличие между ними, напомним, что уравнения 9 и 13 выполняются при любых выбранных внешних переменных (p и T , V и T , U и V и т.д.). Соответственно производная $(\partial Z / \partial \xi)_{p, T}$ определена также при любых внешних переменных. Например, мы можем использовать $\Delta_r Z_m$ в уравнении 17 для расчета изменения экстенсивного свойства системы при постоянных температуре и объеме.

Другая, часто встречающаяся интерпретация $\Delta_r Z_m$, возможна

³ мы предлагаем называть Δ_r оператором химической реакции

непосредственно в подходе Гиббса из уравнения 15. Вспомним, что в химической реакции для исходных веществ стехиометрические коэффициенты меньше нуля, а для продуктов больше нуля. Это позволяет записать

$$\sum_i \nu_i Z'_i = \sum_{\substack{\nu_p > 0 \\ p}} \nu_p Z'_p - \sum_{\substack{\nu_r < 0 \\ r}} |\nu_r| Z'_r \quad (18)$$

Таким образом можно сказать, что Δ_r , в полном соответствии с существующей традицией в химии, означает разность двух состояний: сумма свойств продуктов минус сумма свойств исходных веществ (назовем это интерпретацией Гиббса⁴). Отметим, что это также обосновывает использование знака дельта в уравнениях 1 и 4, но уже в другом смысле, чем в интерпретации Вант-Гоффа.

Внимание! Величина $\sum_i \nu_i Z'_i$ соответствует некоторому состоянию нашей системы при заданном значении химической переменной и одновременно она представляется (уравнение 18) как разность двух некоторых состояний совершенно другой системы, т.е. она также соответствует и некоторому процессу. Остановимся на этом более подробно.

Спросим себя – при каких условиях мы берем исходные вещества и продукты? Очевидно, что при тех же самых. Это обстоятельство соблазняет использовать соответствующие индексы, например $(\Delta_r Z_m)_{p,T}$ или $(\Delta_r Z_m)_{V,T}$. Однако в данном случае это будет бессмысленно, поскольку мы говорим о заданном состоянии системы, где все функции состояния постоянны: p , V , T , U , S и т.д. Надо помнить, что уравнения 14 и 15 – это основные соотно-

⁴ этот термин лишь показывает связь такой интерпретации с подходом Гиббса и необходимо помнить, что у самого Гиббса такой интерпретации нет.

шения, а уравнение 18 – это всего лишь интерпретация.

Проблема с интерпретацией $\sum_i \nu_i Z'_i$, как процесса (уравнение 18), заключается в интерпретации парциальных мольных величин. В общем случае парциальные мольные величины есть функции от мольных долей всех присутствующих веществ и это обстоятельство крайне затрудняет интерпретацию уравнения 18. Тем не менее такую интерпретацию вполне можно дать в двух частных, но весьма важных случаях, когда парциальные мольные величины в уравнении 18 можно заменить на мольные.

Пример 1. Гетерогенная реакция между чистыми веществами

Это наиболее простой случай, когда каждое вещество существует в рассматриваемой системе в виде отдельной фазы. Наиболее простой случай – это фазовые переходы в однокомпонентной системе. Мы рассмотрим более химический пример – систему, состоящую из CaCO_3 , CaO и CO_2 . В этом случае суммарное экстенсивное свойство есть сумма свойств всех фаз, что вместе с понятием мольной величины ($Z_m = Z/n$) дает

$$Z = n_1 Z_{m1} + n_2 Z_{m2} + n_3 Z_{m3}$$

Мольные величины чистых веществ зависят только от температуры и давления и не зависят от числа молей и соответственно

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = Z_{mi}$$

При выборе химической реакции в виде



получаем, что для любого состояния вышеупомянутой системы

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,p} = Z_m(\text{CO}_2) + Z_m(\text{CaO}) - Z_m(\text{CaCO}_3) = \Delta_r Z_m \quad (19)$$

Итак (на примере энергии Гиббса) скорость изменения энергии Гиббса данной системы равна изменению энергии Гиббса в процессе получения одного моля CaO и одного моля CO_2 из одного моля

CaCO_3 при данных температуре и давлении.

Интересно отметить, что в данном случае уравнение 16 в интерпретации Вант-Гоффа будет выполняться не только для ящика Вант-Гоффа, но и для систем любых размеров, поскольку мольные значения экстенсивных величины отдельных фаз зависят от значения химической переменной при постоянных температуре и давлении.

Пример 2. Реакция между идеальными газами

Одним из свойств раствора идеальных газов является то, что парциальная мольная величина любого газа зависит только от его парциального давления и не зависит от общего давления и парциальных давлений других газов. Это означает, что мольная величина чистого газа равна парциальной мольной величине этого газа в растворе, если чистый газ взят при давлении равном парциальному давлению этого газа в газовом растворе

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = Z_{im}(T, p_i)$$

В качестве примера возьмем синтез аммиака, то есть систему где протекает реакция



Тогда, считая поведение всех газов идеальным, можно записать

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 2Z_m(\text{NH}_3, p_{\text{NH}_3}) + Z_m(\text{N}_2, p_{\text{N}_2}) - 3Z_m(\text{H}_2, p_{\text{H}_2}) = \Delta_r Z_m \quad (20)$$

Здесь уже (на примере энергии Гиббса) скорость изменения энергии Гиббса равна изменению энергии Гиббса в процессе получения двух молей аммиака из трех молей водорода и одного моля азота, при этом исходные и конечные вещества находятся в отдельных ящиках при давлениях, равных парциальным давлениям в исходной системе .

В интерпретации Вант-Гоффа (уравнение 16) $\Delta_r G_m$ будет равно

изменению энергии Гиббса соответствующего ящика Вант-Гоффа на один пробег реакции. В отличие от примера 1 это равенство будет выполняться только для ящика Вант-Гоффа. Изменение химической переменной приводит к изменению парциальных давлений компонентов, и тем самым к изменению $\Delta_r G_m$ в системах с небольшими количествами молей газов.

Условия равновесия и $\Delta_r Z_m^0$

Различные значения химической переменной соответствуют неравновесным состоянием системы и только одно значение, которое соответствует экстремуму характеристической функции

$$\begin{array}{ll} p, T = \text{const} & \min_{\xi} (G) \\ V, T = \text{const} & \min_{\xi} (A) \end{array}$$

отвечает равновесному состоянию. При поиске минимума необходимо помнить про область допустимых значений ξ

$$- \min_{\nu_p > 0} (n_{op}) \leq \xi \leq \min_{\nu_r < 0} (n_{or}) \quad (21)$$

которая следует из условия неотрицательности равновесных чисел молей n_i (см. уравнение 7).

Условие равновесия на уровне дифференциала характеристической функции в общем случае записывается как

$$\begin{array}{l} dG_{p,T} = (\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi \geq 0 \\ dA_{V,T} = (\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi \geq 0 \end{array}$$

Появление знака больше или равно связано, с тем, что при равновесии (минимум характеристической функции) любое виртуальное смещение химической переменной не может уменьшить характеристическую функцию. Этим критерий равновесия отличается от критериев самопроизвольности процесса $dG_{p,T} \leq 0$ и $dA_{V,T} \leq 0$.

Если $\sum_i \nu_i \mu_i$ может быть равно нулю внутри области допусти-

мых значений ξ , то минимум характеристической функции (равновесное состояние) будет соответствовать стационарной точке ($dG = 0$ при $d\xi \neq 0$) при соответствующем значении ξ ,

Однако вполне возможна ситуация, когда $\sum_i \nu_i \mu_i$ не равно нулю ни при одном значении ξ в области допустимых значений. Самый простой такой пример – это система с карбонатом кальция, где $\sum_i \nu_i \mu_i$ при заданных p и T является константой, не зависящей от значения химической переменной и в общем случае не равной нулю. В этом случае и возникает знак неравенства. Минимум характеристической функции уже соответствует отсутствию одного из веществ в системе (возможный компонент по Гиббсу), когда ξ достигнет границы области допустимых значений. В этом случае минимум не является стационарной точкой, возможные бесконечно малое виртуальное изменение ξ приводит к возрастанию характеристической функции. В примере с карбонатом кальция условие $\sum_i \nu_i \mu_i \neq 0$ означает, что в равновесном состоянии системы останутся только две фазы.

В дальнейшем исключим последний случай из рассмотрения и будем рассматривать только такие системы, когда $\sum_i \nu_i \mu_i$ может принять нулевое значение. В этом случае критерием равновесия будет

$$\sum_i \nu_i \mu_i \equiv \Delta_r G_m = 0$$

Записывая химические потенциалы, как функции от концентрации или парциального давления

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (p_i / p^\circ) \quad (22)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i / p^\circ) \quad (23)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \alpha_i \quad (24)$$

получаем

$$\Delta_r G_m^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = - RT \ln K^\circ$$

Стандартные состояния веществ характеризуются не только энергией Гиббса, но и другими экстенсивными свойствами. Это дает право в общем случае записать $\Delta_r Z_m^\circ$.

Интерпретация $\Delta_r Z_m^\circ$

Остановимся здесь и задумаемся, какую интерпретацию можно дать $\Delta_r Z_m^\circ$. Проведем это на примере энергии Гиббса $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ ($\Delta_r G_m^\circ$). Алгебраическая сумма $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ получена при использовании соотношений 22-24, в которых определяется стандартное состояние каждого индивидуального вещества. В общем случае, для каждого участника реакции можно ввести свое стандартное состояние, которое будет наиболее удобно в данном конкретном случае. Так в уравнении 24 стандартное состояние растворителя может отличаться от стандартного состояния растворенных веществ.

Таким образом $\Delta_r G_m^\circ$ непосредственно не связана с какой-либо реальной или гипотетической системой, содержащей все вещества и этим обстоятельством $\Delta_r G_m^\circ$ отличается от $\Delta_r G_m$, где исходным понятием была реальная химическая система с протекающей реакцией. Это приводит к тому, что основной интерпретация величины $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ будет уравнение 18 (интерпретация по Гиббсу)

$$\sum_i \nu_i G_m^\circ = \sum_{\nu_p > 0} \nu_p G_m^\circ - \sum_{\nu_r < 0} |\nu_r| G_m^\circ \quad (25)$$

когда исходные вещества в стандартных состояниях превращаются в конечные вещества в стандартных состояниях. При этом все реагенты и продукты находятся в отдельных ящиках. В большинстве случаев стандартным состоянием является чистое вещество при некоторых условиях, G_m° есть мольная энергия Гиббса чистого вещества при данных условиях, и представление процесса 25 не представляет никакого труда.

Небольшое затруднение возникает для реакции в растворах в случае использования закона Генри для введения стандартного состояния (например, ионы в растворах). В этом случае μ_i° (G_m°) уже не мольная энергия Гиббса чистого вещества, а парциальная мольная энергия Гиббса для гипотетического идеального двухкомпонентного раствора.

Для интерпретации $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ во Вант-Гоффе или как скорость изменения энергии Гиббса (в духе уравнения 14) нам необходимо вообразить специальную систему, где все вещества (продукты и реагенты) одновременно находятся в стандартном состоянии. В общем случае это требует очень большого воображения (гипотетические состояния, полупроницаемые мембраны и т. п.). Мы ограничимся только одним, хотя и достаточно важным примером – это газовой раствор идеальных газов. В этом случае (см. пример 2 выше) подобная система – это раствор газов (исходных веществ и продуктов), каждый из которых находится в стандартном состоянии и мы можем использовать такие понятия как изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца на один пробег реакции. В этом случае, согласно рассмотренному выше, для ящика Вант-Гоффа можно записать

$$(\Delta G_m^\circ)_{p,T} = (\Delta A_m^\circ)_{V,T} = \Delta_r G_m^\circ \quad (26)$$

Уравнение 26 приносит подходы Гиббса и Вант-Гоффа в полное соответствие. Как видно, максимальная работа химической реакции будет равна алгебраической сумме химических потенциалов чистых веществ, находящихся в стандартных состояниях. Обратите внимание что изменение энергии Гельмгольца при постоянном объеме и температуре также равняется $\Delta_r G_m^\circ$, а не $\Delta_r A_m^\circ$ (см. уравнение 17)!

Уравнение 26 можно распространить и на общий случай, но, как уже отмечалось выше, это возможно только при ясном пред-

ставлении, что же находится в ящике Вант-Гоффа.

$$K_p \text{ и } K_c$$

В заключение рассмотрим проблему, связанную с размерностью константы равновесия и выбором стандартного состояния. Анализ размерности уравнения 1 и уравнения 4 показывает, что константа равновесия это безразмерная величина, но ее численное значение зависит от выбора стандартного состояния (см. уравнения 22–24). Чтобы показать это, комиссия ИЮПАК ввела новое обозначение K^\ominus и новый термин – стандартная константа равновесия.

Общепринятые константы равновесия в химии K_p и K_c – это размерные величины, что также закреплено в рекомендации ИЮПАК. Тогда между K^\ominus и K_p (K_c) существует связь, которая зависит от выбора стандартного состояния.

Если за стандартное состояние взять идеальный газ при некотором давлении (p^\ominus), то можно увидеть (см. 22), что

$$(\Delta G_m^\ominus)_{p,T} = (\Delta A_m^\ominus)_{V,T} = \Delta_r G_m^\ominus = - RT \ln \{K_p/p^{\ominus(\Delta_r \nu)}\} \quad (27)$$

Если же за стандартное состояние взять идеальный газ при некоторой концентрации (будем использовать для этого символ c^\ominus) то из соотношения

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln (c_i/c^\ominus)$$

получаем

$$(\Delta G_m^\ominus)_{p,T} = (\Delta A_m^\ominus)_{V,T} = \Delta_r G_m^\ominus = - RT \ln \{K_c/c^{\ominus(\Delta_r \nu)}\} \quad (28)$$

Благодарность

В некоторых учебниках, используемых для обучения на нашем факультете, можно встретить соотношение

$$\Delta A^\ominus = - RT \ln K_c$$

Т. М. Рощина и ее студенты пытались получить это соотношение из

уравнения (1) для случая идеальных газов и они пришли к выводу, что если под ΔA° понимать $\Delta_r A_m^\circ$, то это соотношение неверно. Она привлекла наше внимание к этому вопросу, и это послужило толчком к написанию данной статьи. Мы благодарны ей и другим нашим коллегам за обсуждение и дискуссии по этому вопросу.

Литература

1. Bent, H.A. J. Chem. Educ. 1973, 50, 323-328.
2. Zemansky, M.W. J. Chem. Educ. 1974, 51, 572-576.
3. Spencer, J.N. J. Chem. Educ. 1974, 51, 577-579.
4. Barrow, G.M. J. Chem. Educ. 1983, 60, 648.
5. Acree, W.E. J. Chem. Educ. 1986, 63, 150.
6. de Heer, J. J. Chem. Educ. 1986, 63, 950-952.
7. Craig, N.C. J. Chem. Educ. 1987, 64, 668-669.
8. David, C.W. J. Chem. Educ. 1988, 65, 407-409.
9. McDonald, J.J. J. Chem. Educ. 1990, 67, 745-746.
10. Gibbs, J.W. Thermodynamics. Statistical mechanics (Russian transl.); Nauka: Moscow, 1982.
11. Van't Hoff, J.H. Collected Works in Chemistry (Russian transl.); Nauka: Moscow, 1984.
12. IUPAC, Physical Chemistry Division, Commission on Physico-chemical Symbols, Terminology and Units. Quantities, units and symbols in physical chemistry. Blackwell Sci. Publ.: Oxford, 19?.
13. Smith, W.R.; Missen. R.W. Chemical reaction. Equilibrium analysis: Theory and algorithms; Wiley-Interscience: New York, 1982.