

## ЕЩЕ РАЗ О $\Delta G$ 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  $\Delta$  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  $\Delta G$ , 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  $\Delta$  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  $\Delta G$  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  $\Delta$  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  $\Delta G$  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 виде<sup>1</sup>

$$W = RT \ln K_c$$

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  $\Delta G$  при постоянных температуре и давлении) и это приводит к интерпретации дельта в уравнении 1 в смысле уравне-

---

<sup>1</sup> 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  $\Delta G$ , 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 $\Delta Z$ 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 переменной<sup>2</sup>

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

Стехиометрический коэффициент  $\nu$  считается положительным для продуктов и отрицательным для реагентов. Уравнение 7 является

<sup>2</sup> 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  $\xi$ .

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  $\Delta Z$  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  $\Delta Z_m$

$\Delta Z$  – 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  $\Delta Z$  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  $\Delta Z_m$  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  $\xi$  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  $\Delta$  (на один пробег реакции) и  $\Delta_r$ <sup>3</sup>. 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

---

<sup>3</sup> мы предлагаем называть  $\Delta_r$  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  $\Delta_r$ , в полном соответствии с существующей традицией в химии, означает разность двух состояний: сумма свойств продуктов минус сумма свойств исходных веществ (назовем это интерпретацией Гиббса<sup>4</sup>). 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-

---

<sup>4</sup> 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  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . 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  $\text{CaO}$  и одного моля  $\text{CO}_2$  из одного моля

$\text{CaCO}_3$  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  $\xi$

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

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

Однако вполне возможна ситуация, когда  $\sum_i \nu_i \mu_i$  не равно нулю ни при одном значении  $\xi$  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  $\xi$  достигнет границы области допустимых значений. В этом случае минимум не является стационарной точкой, возможные бесконечно малое виртуальное изменение  $\xi$  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,  $G_m^\circ$  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  $\mu_i^\circ$  ( $G_m^\circ$ ) 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. Роцина и ее студенты пытались получить это соотношение из

уравнения (1) для случая идеальных газов и они пришли к выводу, что если под  $\Delta A^\circ$  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.