

Тема 1 (лекции 1-3)

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Любой геохимический процесс характеризуется огромным количеством химических реакций и физических процессов, протекающих самопроизвольно. Термодинамический анализ начинается с выделения рассматриваемой совокупности тел, называемых системой.

Система – совокупность материальных тел, имеющая границу раздела с внешней средой. Чаще эту границу, при выделении системы, проводим мысленно: объем морской воды, часть расплава или горной породы, часть гидротермального раствора, т.е. границы системы определяются задачей исследования.

Законы термодинамики справедливы только для макросистем. Отдельные частицы (молекулы, атомы, электроны и т.п.) или их небольшое число не являются предметом ее изучения. Совокупность частиц должна быть такой, к какой применима статистика.

По характеру взаимодействия с внешней средой выделяют: *изолированные* системы – без обмена теплом и веществом; *закрытые* системы – без обмена веществом; *открытые* системы – возможен обмен теплом и веществом. Строго говоря, все природные системы открытые. Однако достаточно часто их можно рассматривать как закрытые, и даже как изолированные.

Система называется *гетерогенной*, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. На границах раздела происходит скачкообразное изменение свойств. Система, в которой нет поверхностей раздела, называется *гомогенной*. Гомогенные системы однородны.

Гомогенные части системы, отделенные друг от друга физической поверхностью раздела, называют **фазами**. Фазы могут быть (хотя бы в принципе) отделены от других частей системы механическими средствами. Каждый минерал, расплав, газовый или жидкий раствор составляют, очевидно, особые фазы. Фазы могут иметь постоянный и переменный химический состав.

Компонентами системы называют индивидуальные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны для описания (образования) всех фаз системы, находящейся в равновесном состоянии.

Пример $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{CaO-H}_2\text{O-CO}_2$ (3, если образуется Ca(OH)_2), $\text{Ca-C-O}_2\text{-H}_2$ (4)

Термодинамические системы характеризуются при помощи параметров. **Параметры** – это величины, при помощи которых может быть однозначно описано состояние системы.

Термодинамическим параметром может быть любое свойство системы, если оно рассматривается как одна из независимых переменных, определяющих состояние системы.

Среди свойств системы различают экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные – параметры, обладающие свойством аддитивности (зависят от массы или числа частиц системы). Это объем, масса, энтропия и др. Свойство аддитивности этих параметров очевидно. Так, объем системы равен сумме объемов фаз, а масса – сумме масс фаз и т.д.

Интенсивные – параметры, не зависящие от масс или числа частиц (температура, давление, химический потенциал, концентрация, плотность и др.). Их свойство неаддитивности также обычно очевидно. Так, разделив любую изотермическую систему на отдельные части, получим одинаковые температуры в каждой.

Параметры состояния, поддающиеся непосредственному измерению, принято считать основными. К ним относятся температура, плотность, концентрация, объем. Внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие параметры обычно рассматриваются как функции основных.

Термодинамические параметры состояния системы характеризуют лишь **данное ее состояние**, никак не свидетельствуя о предшествующих состояниях. При переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным ее состоянием, т.е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях. Так, если система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, вновь в него возвращается, то она в конце процесса приобретает те же свойства, которые имела в исходном состоянии. Таким образом можно отвлечься от природы процесса и характеризовать изменение системы, рассматривая лишь ее начальное и конечное состояния.

Однако, если скорость изменения внешних условий много больше, чем скорость изменения самой системы, то не будет соблюдаться независимость изменения свойств системы от пути перехода. Например, в случае быстрого охлаждения расплава получаем стекло, при медленном – кристаллы.

Термодинамический процесс – всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра. Состояние системы называется равновесным, если в системе протекли все макроскопические процессы и установилось равенство всех интенсивных параметров.

Первый закон термодинамики – это, по существу, закон сохранения энергии. Этот закон является постулатом, выведенным в результате человеческого опыта

$$Q = \Delta U + A \quad (1.1).$$

Соотношение (1.1) является полной записью первого закона: поглощаемая системой теплота Q расходуется на увеличение внутренней энергии системы U и на совершение ею внешней работы A . В соотношении (1.1) ΔU - изменение внутренней энергии системы, т.е. суммы всех видов энергии, кроме потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле, и кинетической энергии движения системы в целом. Обычно в химической термодинамике рассматривают неподвижные системы в отсутствии внешнего поля. Экспериментально невозможно определить абсолютное значение внутренней энергии, т.к. нельзя перевести систему в состояние, лишенное энергии. Однако можно определить изменение внутренней энергии: $\Delta U = U_2 - U_1$, где 1 и 2 – состояния системы.

В круговых процессах $\Delta U = 0$ и из соотношения (1.1) получим:

$$Q = A \quad (1.2).$$

В химии чаще всего можно ограничиться рассмотрением систем, находящихся под действием сил только внешнего давления. Если обозначим $A = A^1 + \int_1^2 PdV$, где A^1 - работа против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления P , то при условии, что $A^1 = 0$ получим

$$Q = \Delta U + \int_1^2 PdV \quad (1.3)$$

В случае **изобарического процесса** ($P = \text{const}$, $dP = 0$) уравнение (1.3) можно записать $Q = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$. Тогда

$$Q_P = U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.4)$$

где функция H называется **энтальпией** и по определению равна величине внутренней энергии системы, сложенной с произведением объема на давление. ΔH при $P = \text{const}$ - это чаще всего экспериментально измеряемая величина в калориметрах постоянного давления. При **изохорном** процессе ($V = \text{const}$, $dV = 0$) уравнение (1.3) можно записать

$$Q_V = \Delta U \quad (1.5).$$

В калориметрах постоянного объема измеряют изменение внутренней энергии системы. Принятая система знаков для ΔH реакции: в **экзотермических реакциях** (происходит выделение тепла) $\Delta H < 0$, в **эндотермических реакциях** (поглощение тепла) $\Delta H > 0$.

Основным в термохимии является понятие **теплого эффекта** - это теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при химических реакциях, но при этом подразумевается, что при реакции V или P постоянны, не совершается никакой работы, кроме возможной при постоянном давлении работы расширения; температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

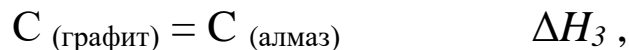
В соответствии с первым условием в термохимии различают тепловые эффекты химических реакций при постоянном объеме Q_V и при постоянном давлении Q_P . Из уравнения (1.4) можно определить физический смысл *энтальпии*: разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.

Уравнения (1.4) и (1.5) позволяют сформулировать основной закон термохимии – **закон Гесса**: тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути хода процесса, т.е. от промежуточных стадий, и определяется только родом начальных и конечных веществ и их состоянием.

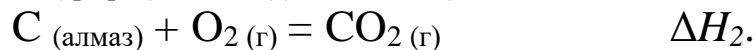
Из закона Гесса можно сделать следующие выводы.

1. Теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединение получено.
2. Теплота разложения соединения до тех же исходных веществ равна по значению и противоположна по знаку теплоте образования соединения из этих же веществ.
3. Если из двух разных систем в результате каких-либо процессов образуются одинаковые продукты, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода из первой системы во вторую.

Например, требуется определить тепловой эффект реакции



который невозможно измерить непосредственно. Можно пойти другим путем. Рассмотрим реакции горения:



Тогда $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

4. Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов из простых веществ (с учетом их стехиометрических коэффициентов – ν)

$$\Delta_r H = \sum(\nu \Delta H_{обр.})_{продуктов} - \sum(\nu \Delta H_{обр.})_{исходных\ веществ}, \quad (1.6)$$

где индекс r – означает, что данная величина характеризует реакцию.

5. Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания реагентов до одинаковых продуктов (с учетом их стехиометрических коэффициентов – ν)

$$\Delta_r H = \sum(\nu \Delta H_{сгор.})_{исходных\ веществ} - \sum(\nu \Delta H_{сгор.})_{продуктов} \quad (1.7).$$

Применение закона Гесса основано на том, что с термохимическими уравнениями, для которых указываются числовые значения тепловых эффектов, можно оперировать так же, как с алгебраическими, если только тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям.

В справочниках обычно не приводятся все значения тепловых эффектов, измеренных по различным реакциям, а только ΔH образования из элементов или простых веществ. Такая величина обозначается ($\Delta_f H$), где f – formation (образование).

Например, для энтальпии образования кварца: $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К})$, нужно записать такую реакцию - $\text{Si}_{(к)} + \text{O}_2_{(г)} = \text{SiO}_2_{(к)}$, а для альбита - $\text{Na}_{(к)} + \text{Al}_{(к)} + 3 \text{Si}_{(к)} + 4 \text{O}_2_{(г)} = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8_{(к)}$

Единицы измерения энтальпии:

$$H \left[\frac{\text{джоуль}}{\text{моль}} \right] \text{ или } \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] \text{ и } \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] \times 1000.$$

В зарубежной литературе эти величины обозначаются [kJ/mol] или [kJ·mol⁻¹].

Ранее употребляемая $\left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right]$ связана с Дж соотношением: 1 кал = 4.1840 Дж.

Второй закон термодинамики. Примем в виде постулата и основной формулировки второго закона следующее утверждение: существует некоторое экстенсивное свойство системы S , называемое **энтропией**, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:

$$\left. \begin{array}{l} \text{в самопроизвольном процессе} \\ \text{в равновесном процессе} \\ \text{в самопроизвольном процессе} \end{array} \right\} \begin{array}{l} dS > \frac{\delta Q}{T}; \\ dS = \frac{\delta Q}{T}; \\ dS < \frac{\delta Q}{T}. \end{array} \quad (1.8)$$

Самопроизвольный процесс идет с ростом энтропии.

Единица измерения энтропии: .

$S \left[\frac{\text{джоуль}}{\text{моль} \cdot \text{градус}} \right]$ или $[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$ и $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$, где K – температура в градусах Кельвина

Ранее употребляемая единица $\left[\frac{\text{калория}}{\text{моль} \cdot \text{градус}} \right]$ называлась также энтропийной единицей

(сокращенно э.е.).

Из соотношения (1.8) для состояния равновесия следует

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.9)$$

где S_1 и S_2 – энтропии соответственно начального и конечного состояний.

Важно помнить, что энтропия непосредственно не измеряется, а вычисляется из теплоемкости. Для изохорного и изобарного процессов:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}, \quad (1.10)$$

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} \quad (1.11).$$

Соответственно из этих выражений можно определить количество теплоты, требующееся для нагревания вещества на dT :

в ур-ие (1.9) ← $\delta Q_V = nC_V dT$ (при $V=\text{const}$), (1.12)

$\delta Q_P = nC_P dT$ (при $P=\text{const}$), (1.13)

где n – число молей вещества, C_V и C_P – теплоемкости при постоянных объеме или давлении. Различием между Q_V и Q_P можно пренебречь для конденсированных фаз. Тогда соответственно для 1 моля вещества получим:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (\text{при } V=\text{const}), \quad (1.14)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{при } P=\text{const}), \quad (1.15)$$

где ΔS – изменение энтропии при переходе от состояния системы с температурой T_1 (°К) к T_2 . По этим уравнениям можно определить, как видно, только изменение энтропии, а не ее абсолютную величину. Однако в случае энтропии это не так, и причина тому в особых качествах энтропии.

Третий закон термодинамики (постулат Планка): энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле ($0^\circ\text{K} = -273.15^\circ\text{C}$) равна нулю. Планк основывался на известных уже в то время (1911 г.) свойствах веществ при температурах, близких к абсолютному нулю. Согласно более поздним экспериментам и теории (функция Дебая) теплоемкость также не только стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, но и убывает значительно быстрее температуры, а именно пропорционально ее кубу.

$$C_V = a \cdot T^3 \quad (\text{закон кубов Дебая}), \quad (1.16)$$

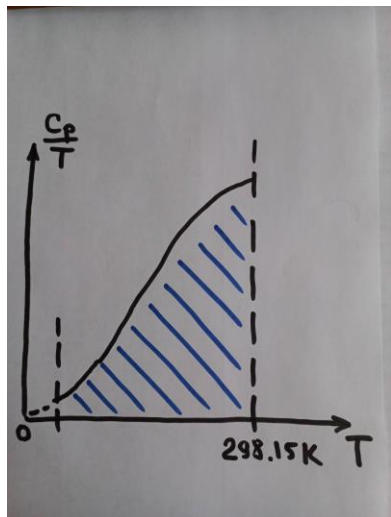
где a – константа для данного вещества, T – температура ($^\circ\text{K}$).

Математическое выражение для постулата Планка

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (1.17)$$

Если принять постулат Планка, то по (1.14) и (1.15) можно определить не ΔS равновесного перехода от состояния вещества при абсолютном нуле в состояние при другой температуре, а абсолютное значение энтропии, поскольку $(S_0 = 0)$. Тогда

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad \text{и} \quad S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT. \quad (1.18)$$



Экспериментально измеряют низкотемпературную теплоемкость вещества и строят график $C_P/T = \varphi(T)$. Затем измеряют площадь полученной фигуры, равную интегралу (1.18). Обычно эти измерения проводятся при использовании жидкого азота (до $+75^\circ\text{K}$), водорода (до $+20^\circ\text{K}$), гелия (до $+5^\circ\text{K}$). В любом случае возникает необходимость проведения экстраполяции до 0°K . Ее можно выполнить по закону Дебая, считая что при низких температурах ($T < 50^\circ\text{K}$) разницей между C_V и C_P можно пренебречь. Следует учитывать, что уравнение Дебая применимо к достаточно простым веществам. Для идеальных газов энтропии определяют методами статистической термодинамики, используя молекулярные характеристики.

При постоянных температуре и давлении движущей силой всех процессов является **изобарно-изотермический потенциал**. В 1961 г. комиссия по систематике и номенклатуре союза теоретической и прикладной химии рекомендовала называть эту величину **свободной энергией Гиббса** и обозначать **G**.

В состоянии равновесия изменение свободной энергии Гиббса для реакции равно нулю: $\Delta G_{T,P} = 0$. Если $\Delta G_{T,P} < 0$, то реакция идет самопроизвольно в прямом направлении; если $\Delta G_{T,P} > 0$, то реакция самопроизвольно не идет.

Связь между энтальпией, энтропией и свободной энергией Гиббса определяется для системы следующим соотношением:

$$G = H - T \cdot S, \quad (1.19)$$

а для реакции соответственно

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \cdot \Delta_r S_T, \quad (1.20)$$

где $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ – алгебраическая сумма энтальпий и абсолютных энтропий реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Для полной характеристики системы любое свойство должно быть представлено, как функция T, P , состава. Например, $G = \varphi(T, P, n_1, n_2)$. Соответственно полное изменение свободной энергии Гиббса будет определяться полным дифференциалом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (1.21)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1.22)$$

и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad (1.23)$$

то обозначив $\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ через μ_1 и соответственно μ_2 получим:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2, \quad (1.24)$$

где μ - **химический потенциал компонента**.

Если температура и давление постоянны и система находится в состоянии равновесия, то из (1.24) получаем уравнение:

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0, \quad (1.25)$$

Это уравнение позволяет определить химический потенциал компонента, если известен потенциал другого компонента и состав системы.

Практическое использование уравнений состояния связано с определенными трудностями. Например, изменение энергии Гиббса при изотермическом процессе в соответствии с (1.23) будет равно $\int_1^2 V dP$. Для отыскания этого интеграла необходимо

подставить в подинтегральное выражение зависимость V от P . Для идеального газа эта задача решается очень просто в соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона ($PV = RT$) или

$$V = \frac{RT}{P}:$$

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right), \quad (1.26)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$). Для реального газа взятие этого интеграла в общем случае, т.е. при любых T и P , невозможно.

Льюис (1901 г.) для упрощения расчетов ввел некоторую функцию $f = \varphi(P)$, названную **фугитивностью** или **летучестью**, подстановка которой вместо давления в (1.26) дает возможность применить его для реальных газов. Этот путь является формальным, но приводит к решению задачи. Заменяя давление летучестью, сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Летучесть (f) можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Соответственно для растворов (водных) вводится понятие **активность** – a . Активность соответствует концентрации компонента в идеальном растворе или в смеси идеальных веществ. Введением понятия активность чисто формально учитывается взаимодействие между частицами реакционной смеси.

При данных P и T соотношения между концентрацией и активностью, давлением и летучестью определяются через коэффициенты летучести (γ) и активности (γ_i):

$$f = \gamma \cdot P \quad (1.27)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (1.28)$$

Коэффициенты показывают степень отклонения от идеальности.

Для описания систем через f и a нужно определить **стандартное состояние**, которое должно служить началом отсчета для этих функций. Введение стандартного состояния позволяет перейти от безмасштабного описания к количественным характеристикам. Выбор стандартного состояния произволен и определяется удобством для расчетов и работы.

За **стандартное состояние чистого газа** принимают при каждой температуре гипотетическое состояние идеального газа, летучесть которого при этой температуре равна 1. Стандартное состояние обозначается верхним индексом 0 (например, ΔG°)

Введение стандартного состояния позволяет найти величину f при любом давлении с помощью уравнения (1.26). Имеем $\Delta G_{T,P} = G - G^\circ = RT \ln \left(\frac{f}{f^\circ} \right)$, но при $f^\circ = 1$ получим

$$G - G^\circ = RT \ln f \quad (1.29)$$

За **стандартное состояние чистой конденсированной фазы**, чаще всего, принимают состояние вещества, находящегося при данной температуре под давлением 1 бар.

В случае **растворенного вещества за стандартное состояние** принимают гипотетическое состояние раствора единичной концентрации, обладающего свойствами идеального раствора. Этот раствор не реален. В качестве шкалы концентраций наиболее употребима в термодинамических расчетах моляльная шкала. Введение стандартного состояния позволяет записать для растворов такое же соотношение, что и для газов:

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln a_i \quad \text{и в стандартном состоянии, т.е. при } a_i=1, \text{ получим } G_i = G_i^\circ.$$

Найти абсолютные значения энтальпии и свободной энергии веществ в настоящее время не представляется возможным. Для того чтобы сравнивать энтальпии и свободные энергии веществ, можно воспользоваться их изменениями от единого начала отсчета. Условно принимается, что стандартная энтальпия и стандартная свободная энергия образования простых веществ (элементы и молекулярные формы для газов) равны нулю при любой температуре. Простые вещества должны быть взяты в том агрегатном состоянии, в котором они являются термодинамически устойчивыми при выбранных условиях.

Энтальпию и свободную энергию сложного вещества в стандартном состоянии определяют как изменение энтальпии или свободной энергии его образования из простых веществ и обозначают: $\Delta_f H^\circ(T)$ и $\Delta_f G^\circ(T)$. В большинстве справочников приводятся численные значения только для 25°C : $\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$ и $\Delta_f G^\circ(298.15\text{K})$.

Во некоторых справочниках до сих пор используется стандартное состояние $P = 1$ атм (1.013 бар). Для перехода к стандартному состоянию $P = 1$ бар (10^5 Па) необходимо ввести поправку в стандартные энтропии газов:

$$\Delta S = -R \int_{1.013}^1 \frac{1}{P} dP = 0.11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Эта поправка входит в свободные энергии сложных твердых фаз при расчете их по реакциям образования из простых веществ. Данные приведенные в приложениях стандартизированы на 1 бар.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ СИЛИКАТОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

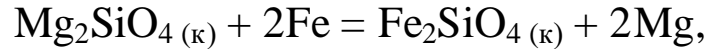
Для значительного числа породообразующих минералов до настоящего времени не исследована низкотемпературная теплоемкость и нет возможности рассчитать для них стандартную энтропию. Это связано как с трудоемкостью и продолжительностью самого эксперимента, так и сложностью получения достаточного количества чистой мономинеральной фракции данной фазы для исследования. Все эти трудности делают необходимым использования приближенных методов расчета и оценки стандартных энтропий минералов. Рассмотрим некоторые из них.

1. Метод Латимера [Латимер, 1954]. Энтропия сложного соединения является аддитивной функцией. Свойство аддитивности энтропий кристаллических веществ впервые было отмечено В.Латимером, который показал, что энтропия многих солей может быть представлена как сумма энтропий катионов и анионов, составляющих эту соль. Энтропии катионов являются постоянными, а энтропии анионов зависят от заряда катиона в данной соли (приложения 1 и 2). Энтропии анионов рассчитываются как средние арифметические по экспериментальным данным для ряда однотипных соединений.

Пример для анионов из приложения 2

Анион	Заряд катиона				Анион	Заряд катиона		
	+1	+2	+3	+4		+1	+2	+3
F ⁻	23.0	17.6	16.3	20.1	HCO ₃ ⁻	70.7	-	-
Cl ⁻	43.9	32.6	29.3	33.0	BO ₂ ⁻	45.2	33.0	-
Br ⁻	56.1	45.2	41.8	49.8	BO ₃ ³⁻	50.2	33.5	-

Более точная оценка энтропии получается в том случае, если имеются экспериментальные данные для вещества близкого по своим свойствам и структуре к определяемому. Тогда можно составить обменную реакцию и оценить неизвестную энтропию через известную энтропию вещества и энтропии катионов по В.Латимеру. Например, для реакции



где известны энтропии форстерита - Mg_2SiO_4 , катионов – Mg и Fe, можно оценить энтропию фаялита - $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{к})$:

$$S^\circ(\text{Fe}_2\text{SiO}_4, \text{к}, 298.15\text{K}) = S^\circ(\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{к}, 298.15\text{K}) + 2 \cdot S(\text{Fe}) - 2 \cdot S(\text{Mg}).$$

Данные по энтропиям катионов приведены в приложении Г.

2. Метод Келли [Kelly, 1932]. Предложено рассчитывать стандартные энтропии силикатов суммированием стандартных энтропий оксидов, составляющих эти силикаты.

$$S^\circ(\text{минерал}, 298.15\text{K}) = \sum v_i \cdot S^\circ(\text{оксид}, 298.15\text{K}), \quad (1.30)$$

где v_i – стехиометрический коэффициент оксида в формуле минерала.

Данные по стандартным энтропиям оксидов приведены в приложении 3.

3. Метод Файфа [Файф, Тернер, Ферхуген, 1962]. У.Файфом с сотрудниками было установлено, что метод Келли можно улучшить, если ввести поправку на разность мольных объемов. Для объемной поправки выведена величина в $2.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ на 1 см^3 разницы между мольным объемом определяемого минерала и суммой мольных объемов оксидов. Результирующее уравнение можно представить следующим образом:

$$S^\circ(\text{минерал}, 298.15\text{K}) = \sum v_i \cdot S^\circ(\text{оксид}, 298.15\text{K}) + 2.5 \cdot [V^\circ(\text{минерал}, 298.15\text{K}) - \sum v_i \cdot V^\circ(\text{оксид}, 298.15\text{K})], \quad (1.31)$$

В большинстве случаев погрешность оценки не превышает 5%. Уравнение (1.31) позволяет рассчитывать энтропию более точно, чем (1.30).

4. Метод Саксены [Saxena, 1976]. С.Саксена на основе экспериментальных исследований предложил уравнение с эмпирическими константами для расчета энтропий силикатов, исходя из их объема. Уравнение для расчета энтропии можно записать

$$S^\circ(\text{силикат}, 298.15\text{K}) = A/n + B \cdot V^\circ(\text{силикат}, 298.15\text{K}), \quad (1.32)$$

где A и B – константы для различных групп силикатов, n – структурный параметр, V° – мольный объем определяемого силиката, $\text{см}^3/\text{моль}$ (результат в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

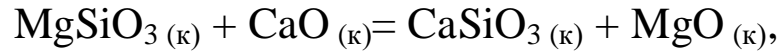
В уравнении (1.32) константы имеют следующие численные значения (6 групп): 1) для ортосиликатов Be, Mg, Ca, Zn и гроссуляра - $A = -97.5412$, $B = 4.3367$ (Дж), n – величина, обратная количеству ионов координированных в тетраэдрах силикатов (например, для Mg_2SiO_4 - $n = 1/1 = 1$, для $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ - $n = 1/2$ и т.д.); 2) для ортосиликатов Mn, Fe - $A = -162.0555$, $B = 6.6906$, n – аналог варианта 1; 3) для метасиликатов Mg, Ca, Na-Al - $A = -4.8149$, $B = 2.2752$, n – аналог варианта 1 (пример, для CaSiO_3 - $n = 1/1 = 1$, для $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $n = 1/2$); 4) для метасиликатов Mn, Fe - $A = -86.8272$, $B = 5.3848$, n – аналог варианта 1; 5) полевые шпаты и фельдшпатоиды - $A = 8.8721$, $B = 1.7121$, n – суммарное количество ионов координированных в тетраэдрах силикатов отнесенное к общему заряду этих ионов (например, KAlSi_3O_8 - $n = [1_{(\text{Al})} + 3_{(\text{Si})}]/[Z_{\text{Al}} + 3 \cdot Z_{\text{Si}}] = 4/15$, KAlSiO_4 - $n = 2/7$, KAlSi_2O_6 - $n = 3/11$ и т.д.); 6) для силикатов, в состав которых входит группа OH - $A = 11.4926$, $B = 1.8175$, n – аналогично варианту 5.

В учебнике это все на стр. 19 (потребуется при решении первой задачи)

5. Метод Хельгесона [Helgeson et al., 1978]. Г.Хельгесон с коллегами предложили метод оценки энтропий силикатов, который включает в себя элементы методов Келли и Файфа:

$$S^{\circ}(\text{минерал}, 298.15\text{K}) = \frac{S^{\circ}(\text{обм.реакции}) \cdot [V^{\circ}(\text{минерал}, 298.15\text{K}) + V^{\circ}(\text{обм.реакции})]}{2 \cdot V^{\circ}(\text{обм.реакции})} \quad (1.33)$$

где $S^{\circ}(\text{минерал}, 298.15\text{K})$ – стандартная энтропия соединения, $S^{\circ}(\text{обм.реакции}, 298.15\text{K})$ – алгебраическая сумма энтропий оксидов и известной энтропии близкого по структуре соединения, $V^{\circ}(\text{минерал}, 298.15\text{K})$ – мольный объем соединения, энтропию которого определяем ($\text{см}^3/\text{моль}$), $V^{\circ}(\text{обм.реакции}, 298.15\text{K})$ – алгебраическая сумма мольных объемов оксидов и мольного объема близкого по структуре соединения. Например, для обменной реакции



где нужно определить энтропию клиноэнстатита - MgSiO_3 , имеем:

$$S^{\circ}(\text{обм.реакции}, 298.15\text{K}) = S^{\circ}(\text{CaSiO}_3, 298.15\text{K}) + S^{\circ}(\text{MgO}, 298.15\text{K}) - S^{\circ}(\text{CaO}, 298.15\text{K})$$

и

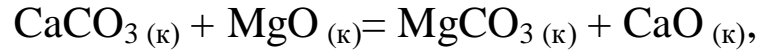
$$V^{\circ}(\text{обм.реакции}, 298.15\text{K}) = V^{\circ}(\text{CaSiO}_3, 298.15\text{K}) + V^{\circ}(\text{MgO}, 298.15\text{K}) - V^{\circ}(\text{CaO}, 298.15\text{K}).$$

Г.Хельгесон с коллегами [Helgeson et al., 1978] считают, что оценка энтропии по уравнениям (1.30, 1.31 и 1.33) для силикатов с двухвалентным железом дает завышенные значения.

Корректировка данных, получаемых по этим уравнениям, возможна при вычитании 8.37

$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ на каждый моль Fe^{II} в моле минерала.

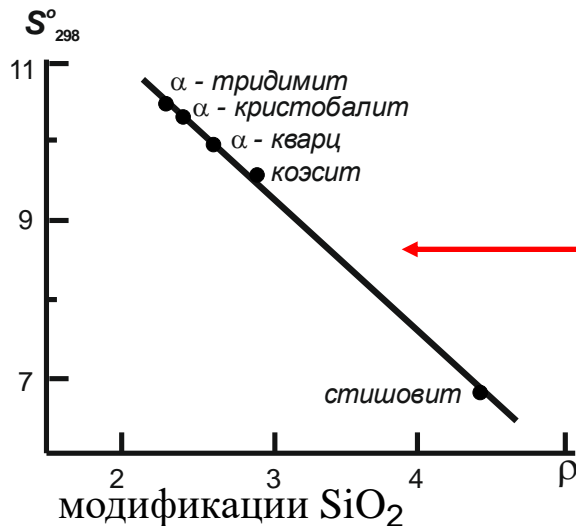
6. Значение стандартной энтропии соединений можно также рассчитать **из обменных реакций**, принимая, что $\Delta_r S^\circ = 0$ (такой вариант обсуждался в качестве дополнения к классическому методу Келли). Например, по реакции между кальцитом и магнезитом



можно вычислить стандартную энтропию кальцита, если известна энтропия магнезита

$$S^\circ(\text{CaCO}_3, 298.15\text{K}) = S^\circ(\text{MgCO}_3, 298.15\text{K}) + S^\circ(\text{CaO}, 298.15\text{K}) - S^\circ(\text{MgO}, 298.15\text{K}).$$

Нельзя отдавать предпочтение какому-либо из шести методов. В то же время среднеарифметические значения стандартной энтропии по оценкам различными методами отличаются от измеренных не более чем на **5%** [Сидоров, 2000]. Оценке стандартных энтропий силикатов посвящены задачи 1.1 (с ходом решения) – 1.12.



Энтропия тесно связана со структурой вещества (в методах оценки энтропии по Файфу, Саксене и Хельгесону она проявилась во включении в уравнения мольных объемов) и может быть достаточно точно оценена, например, по плотности.

Чем больше плотность вещества, тем меньше его энтропия

Энтропия чувствительна к степени дисперсности вещества. Например, для $\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{к})$ с размером частиц 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} см энтропия равна соответственно 79.9, 80.3, 81.6 J/(mol·K).

В отличие от абсолютных энтропий газов и конденсированных фаз энтропии ионов в водных растворах определяются в относительных единицах. Началом отсчета является, принятая в большинстве работ, **энтропия иона H^+ равная нулю,**

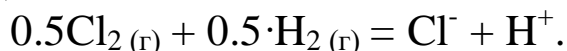
$$\text{т.е. } S^\circ(H^+, \text{раствор; } H_2O, 298.15K) = 0.$$

Равенство нулю распространяется и на повышенные температуры, а также $\Delta H^\circ(H^+, \text{раствор; } H_2O)$ и $\Delta G^\circ(H^+, \text{раствор; } H_2O)$. Для расчета $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ ионов водного раствора составляем уравнения реакций образования из простых веществ с участием H^+ .

Например, для катионов имеем



или для анионов



РАСЧЕТ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ ЧАСТИЦ ВОДНОГО РАСТВОРА И ГАЗОВ

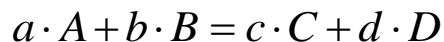
Вернемся еще раз к понятию **стандартная свободная энергия Гиббса**. В соответствии с определением стандартного состояния можем записать

$$G = G^\circ + RT \ln a, \quad (1.34)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$), a – активность, G – энергия Гиббса в состоянии отличном от стандартного, G° – энергия Гиббса в стандартном состоянии. Стандартная свободная энергия Гиббса для вещества – это энергия при активности равной 1. Таким образом, при $a=1$ получим

$$G = G^\circ. \quad (1.35)$$

Для любой реакции



можем определить изменение энергии Гиббса (по закону Гесса):

$$\Delta_r G = \sum \nu \cdot \Delta G_{\text{продуктов}} - \sum \nu \cdot \Delta G_{\text{исх.веществ}} = c\Delta G(C) + d\Delta G(D) - a\Delta G(A) - b\Delta G(B) \quad (1.36)$$

и соответственно для стандартного состояния:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu \cdot \Delta G^\circ_{\text{продуктов}} - \sum \nu \cdot \Delta G^\circ_{\text{исх.веществ}} = c\Delta G^\circ(C) + d\Delta G^\circ(D) - a\Delta G^\circ(A) - b\Delta G^\circ(B). \quad (1.37)$$

Тогда в соответствии с уравнением (1.34) имеем:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (1.38)$$

— продукты
— исходные

где $\Delta_r G^\circ$ - изменение стандартной свободной энергии Гиббса, рассматриваемой реакции (это константа при данных T и P); $\Delta_r G$ - изменение свободной энергии Гиббса реакции в состоянии, отличном от стандартного; под знаком логарифма в числителе стоят активности продуктов реакции в степенях соответствующим стехиометрическим коэффициентам веществ в реакции, а в знаменателе – исходные вещества.

Из уравнения (1.38) следует, что для определения направления реакции в условиях, отличных от стандартных (т.е. когда активности или летучести равны единице) кроме $\Delta_r G^\circ$ необходимо знать еще активности (летучести) реагирующих веществ. Величина $\Delta_r G^\circ$ определяет направление реакции только для условий, отвечающих стандартному состоянию, так как если активности и продуктов и исходных веществ равны 1, то по (1.38) получаем

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ.$$

В состоянии равновесия $\Delta_r G = 0$ и тогда

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \text{ или } \Delta_r G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -RT \ln K^\circ, \quad (1.39)$$

где K° - термодинамическая константа равновесия, которую можно рассчитать через изменение стандартной свободной энергии реакции

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ, \quad (1.39a)$$

и которая определяет соотношение активностей реагентов в состоянии равновесия

$$K^\circ = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

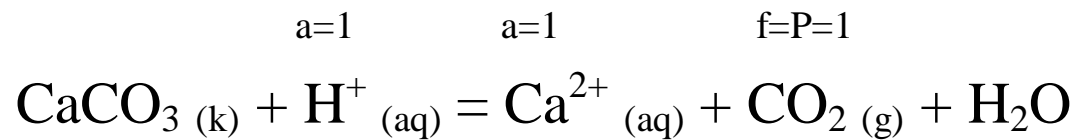
- это выражение для **закона действующих масс** для данной реакции.

Используя выражения (1.38) и (1.39a) можем записать

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right). \quad (1.40)$$

По этому уравнению, зная численное значение термодинамической константы равновесия и текущие значения активностей, легко рассчитать численное значение и знак $\Delta_r G$, и определить направление данной реакции. Этим вопросам посвящены задачи 1.13(с ходом решения) – 1.27.

Пример.



$$\Delta_f G^\circ(298/15\text{K}) \quad -1128.85 \quad 0 \quad -552.80 \quad -394.37 \quad -237.15 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = -552.80 + -394.37 + -237.15 - (-1128.85) = -55.47 \text{ kJ} < 0$$



