
ЗАЧЕМ НУЖНЫ ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА?

Термодинамика – это наука, за права на которую постоянно спорят друг с другом физики и химики. И если в курсе физики она обычно преподаётся с фундаментальным подходом, то химики могут легко упустить её математические основы. В этой статье я попробую доступно истолковать такие на первый взгляд размытые понятия, как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.

Артём Гуляев

Необходимые знания: основы физической химии

Скажу честно: почти все объяснения этих трёх понятий, которые обычно предают школьникам, кажутся мне сумбурными, неудовлетворительными и упускающими важные для понимания детали. Это и неудивительно, ведь эти величины нельзя легко представить и «потрогать руками», поскольку они по большому счёту придуманы из чисто математических соображений. И хотя в цели этой статьи не входит максимальная математическая строгость, я попытаюсь всё же придать этим соображениям осязаемую форму.

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ И ПРОЦЕССА

Все функции в физике и химии можно поделить на два вида – функции состояния и функции процесса. Первые определяются только начальным и конечным состоянием системы, а вторые – всем путём от начального состояния к конечному.

К примеру, если вы подняли мяч с пола и положили его на стол высотой 1 метр, то разница начальной и конечной высот будет всегда равна 1 метру, даже если вы час будете носить его по комнатам. Высота над поверхностью Земли – это функция состояния, и посчитать преодолённую мячом высоту очень легко, достаточно вычесть из конечного состояния начальное. Расстояние же, которое мяч преодолел по ходу движения – это функция процесса, и чтобы посчитать его, вам придётся мерить линейкой по кусочкам всю траекторию.

В термодинамике процессом может являться, например, химическая реакция, и функции состояния оказываются намного удобнее, потому что им всё равно, при каких именно условиях реакция проходит, достаточно знать реагенты и продукты.

Функция состояния – это, например, внутренняя энергия U – сумма энергий всех частиц тела. Пример функции процесса – это работа A . Можно начать и закончить в одном и том же состоянии, но совершить в ходе процесса работу, хотя итоговое изменение внутренней энергии и будет нулевым.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНТАЛЬПИЯ

Вещество в ходе нашего процесса может изменить внутреннюю энергию U двумя способами – совершить работу A (потеряв энергию) или же получить извне тепло Q :

$$\Delta U = Q - A$$

$$Q = \Delta U + A$$

Поскольку работа A зависит от всего процесса, то и тепло Q тоже, а значит, определить его зная только начальное состояние реагентов и конечное состояние продуктов в общем случае невозможно. Однако, нам поможет тот факт, что мы живём на планете Земля, и подавляющее большинство реакций проходят при постоянном давлении. Если это давление неизменно и равно P , а объём в ходе реакции меняется на величину ΔV , то работа A , как известно из физики, равна $P\Delta V$, и можно записать:

$$Q = \Delta U + P\Delta V = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}} + P(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) = (U_{\text{кон}} + PV_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + PV_{\text{нач}})$$

Иными словами, при постоянном давлении тепло равно разности конечного и начального значений величины $U + PV$, которая является функцией состояния. Эта функция состояния $H = U + PV$ и называется энтальпией¹. Не верьте тем, кто пытается найти физический смысл за понятием энтальпии, это всего лишь удобный способ считать тепло, выделяющееся в реакции, по сути математический трюк.

Теперь вместо изучения в деталях всей реакции и обсчитывания каждой стадии, мы можем посчитать поглощённое или выделившееся тепло просто как разность конечной и начальной энтальпий:

$$Q_{\text{выделенное}} = -Q_{\text{поглощённое}} = -(H_{\text{конечное}} - H_{\text{начальное}}) = -\Delta H_{\text{реакции}}$$

Удобно и то, что энтальпия оказывается аддитивной величиной: достаточно знать энтальпию одного моля каждого из реагентов и продуктов $\Delta_f H^\circ$, чтобы получить выражение для изменения энтальпии в ходе реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \nu_C \cdot \Delta_f H^\circ_C + \nu_D \cdot \Delta_f H^\circ_D - \nu_A \cdot \Delta_f H^\circ_A - \nu_B \cdot \Delta_f H^\circ_B$$

¹ Конкретный вид функции зависит от вещества и его состояния, как и внутренняя энергия. Например, для одноатомного идеального газа $H(P, V) = U + PV = \frac{3}{2}\nu RT(P, V) + PV = \frac{3}{2}PV + PV = \frac{5}{2}PV$

ПОЧЕМУ ЭНТРОПИЮ НАЗЫВАЮТ МЕРОЙ ХАОСА?

Чтобы понять, что такое энтропия, нужно помнить, что любая термодинамическая система – это ансамбль огромного количества движущихся частиц, который подчиняется законам статистики. Энтропия – это чисто статистическая характеристика распределения молекул по скоростям, то есть функция состояния.

Допустим, в нашей системе 10 молекул, и они могут иметь скорость только 0 и 1. Тогда каждое уникальное состояние системы описывается набором из десяти чисел, нулей и единиц, обозначающих скорости частиц, например, 0001101100 или 0000001101 – это так называемые микросостояния. Частицы неотличимы друг от друга, поэтому для нас состояние системы выглядит как «3 частицы имеют скорость 1, а 7 – скорость 0». Такое утверждение называют макросостоянием, потому что оно доступно макроскопическому наблюдателю, который не видит отдельные частицы, а только собирает статистику.

Обратите внимание: на макросостояние «10 скоростей 0» приходится только одно микросостояние «0000000000», а на макросостояние «9 скоростей 0» уже 10 макросостояний: «1000000000», «0100000000» и так далее. Чем меньше закономерности в расположении чисел, тем больше на одно макросостояние микросостояний. Максимум (252) оно достигает, когда нулей и единиц поровну, ведь в этом случае ни 0, ни 1 не является более предпочтительным, а значит числа расположены наиболее хаотично (например, 0010111001).

Число микросостояний на одно макросостояние, показывающее отсутствие закономерности в системе, называют статистическим весом W . Поскольку это число обычно огромно, энтропию S определяют как натуральный логарифм этой величины умноженный на коэффициент:

$$S = k \ln W$$

Постоянная Больцмана $k \approx 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К определяется исключительно нашим выбором единицы измерения температуры и никакого физического смысла не имеет. Таким образом, энтропия S показывает, насколько хаотично распределены скорости в системе. Нулевую энтропию имеет распределение со всего одним микросостоянием, где все частицы имеют одну скорость, а максимальную – то, где скорости распределены наиболее равномерно, без перевесов в пользу каких-то значений.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Второе начало термодинамики гласит: в изолированных системах энтропия никогда не уменьшается. Закон этот чисто статистический, его даже можно нарушить, если

манипулировать молекулами вручную. Если очень упрощать, он сводится к «если в вашей системе у всех молекул одинаковая скорость, то после большого числа столкновений совпадающих скоростей станет намного меньше».

Польза этого закона в том, что он показывает направление движения термодинамических процессов, и в том числе реакций. К примеру, первое начало термодинамики позволяет самопроизвольное перетекание тепла как от горячего тела к холодному, так и от холодного к горячему. Однако мы знаем, что любое распределение должно со временем становиться более равномерным, поэтому температуры тел сходятся к промежуточному значению, и тепло течёт от горячего к холодному.

Кроме того, в термодинамике доказано, что при постоянной температуре тепло, подводимое к системе в обратимом процессе, пропорционально изменению её энтропии:

$$Q = T\Delta S = T(S_2 - S_1)$$

Химическая реакция является самопроизвольным и потому необратимым процессом. Изменение энтропии вселенной при этом должно быть положительным. Изменение энтропии веществ в ходе реакции определяется только начальным и конечным состоянием и равно $\Delta S_{\text{реакции}}$, а изменение энтропии окружающей среды пропорционально выделенному в эту окружающую среду теплу:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{вселенной}} &= \Delta S_{\text{реакции}} + \Delta S_{\text{окружающей среды}} = \Delta S_{\text{реакции}} + \frac{Q}{T} = \Delta S_{\text{реакции}} - \frac{\Delta H_{\text{реакции}}}{T} \\ &= -\frac{(\Delta H_{\text{реакции}} - T\Delta S_{\text{реакции}})}{T} = -\frac{\Delta_{\text{реакции}}(H - TS)}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

Осталось повернуть уже знакомый трюк с объединением нескольких величин в одну – энергию Гиббса G :

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

$$\Delta S_{\text{вселенной}} = -\frac{\Delta G_{\text{реакции}}}{T} \geq 0$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} \leq 0$$

Таким образом, мы пришли к известному многим факту: изменение энергии Гиббса в ходе реакции должно быть неположительным. Выходит, что направление химической реакции определяет тот же статистический закон, что и остывание тел. Все мы знали, что статистика управляет нашей жизнью, но подозревали ли вы, что настолько?