

Лекция 1.

Основные понятия химической термодинамики.

Система, окружающая среда.

В термодинамике *система* – это интересующая нас часть пространства, отделенная от остальной Вселенной (окружающей среды) воображаемой или реальной поверхностью.

Свойства такой поверхности определяют свойства системы.

Система открытая – может обмениваться веществом с окружающей средой, (т.е. поверхность системы допускает такой обмен);

система закрытая – не может обмениваться веществом с окружающей средой;

система изолированная - не может обмениваться веществом и энергией с окружающей средой;

система адиабатически изолированная – не может обмениваться теплотой с окружающей средой.

Гомогенная система однородна по химическому составу и физическим свойствам..

Гетерогенная система состоит из нескольких гомогенных частей, между ее частями есть поверхность раздела.

Фаза – гомогенная(однородная) часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела.

Линейный размер системы и фазы ограничим снизу величиной 10^{-6} м. В этом случае будем говорить о макро- системе и макро-фазе. Понятия «система» и «фаза» используются и при меньших размерах, но тогда требуются дополнительные комментарии (см. файл «Размер фаз. Макро-, микро- и нанофазы.» в разделе «Навстречу экзаменам» Осеннего семестра).

Компоненты - составляющие системы " в смысле химии".

Химические вещества (KCl , C_6H_6 и т.д.), атомы, протоны, электроны, положительные и отрицательные ионы могут быть компонентами системы. Элементарные частицы, например, *мезоны* – не выбираются в качестве компонентов т.к. они не играют самостоятельной роли в химических превращениях. Количество молей n_i компонентов в системе должно меняться *свободно*. Фактически, n_i – независимые переменные «в смысле математики», позволяющие описать химический состав системы. Число компонентов равно числу химических веществ минус число дополнительных условий, связывающих величины n_i .

Число компонентов зависит от условий задачи. Пример: газообразная система азот-водород-аммиак может быть одно- двух- и трехкомпонентной.

Макроскопические термодинамические параметры - это физические (термодинамические) величины, характеризующие состояние системы. Параметрами служат объем V , температура T , давление, p , числа молей всех компонентов $n_1 \dots n_k$, а, кроме того, напряженности электрического и магнитного полей, площадь поверхности и т.п. Система

может находиться в различных состояниях. Каждому состоянию соответствует набор термодинамических параметров.

Экстенсивные параметры - объём, V , числа молей $n_1 \dots n_k$.

Интенсивные параметры – температура T , давление p .

Если объединить две системы с одинаковыми значениями интенсивных параметров

$T, p, V^{(1)}, n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)}$ и $T, p, V^{(2)}, n_1^{(2)}, \dots, n_k^{(2)}$, то получим составную систему, с параметрами $T, p, V^{(1)} + V^{(2)}, n_1^{(1)} + n_1^{(2)}, \dots, n_k^{(1)} + n_k^{(2)}$. Экстенсивные параметры сложились, интенсивные параметры не изменились.

Можно увеличить числа молей всех компонентов $n_1 \dots n_k$, и объём V системы (экстенсивные параметры) в любое одинаковое число раз α , при этом температура и давление в системе (интенсивные параметры) останутся постоянными.

Эмпирическая температура. Абсолютная температура. Нулевой закон термодинамики. Газовый термометр.

Определения термодинамических параметров $V, p, n_1 \dots n_k$ даются в других разделах физики. Определение понятия *температуры* – задача термодинамики. Это понятие связано с нашими интуитивными представлениями о тепле и холоде. Нулевой закон термодинамики постулирует, что каждая термически однородная система характеризуется интенсивным параметром τ , *температурой*. Температура обладает свойством транзитивности. Если температуры систем 1 и 3 и 2 и 3 попарно равны, т.е. $\tau_1 = \tau_3$ и $\tau_2 = \tau_3$, то отсюда следует, что $\tau_1 = \tau_2$. Это – часть постулата. Равенство температур систем доказывается отсутствием теплообмена между ними. Итак, температура существует. Понятно, что различные состояния системы могут характеризоваться различными температурами. Для количественного определения температуры существуют термометры и различные эмпирические температурные шкалы (шкалы Цельсия, Реомюра, Фаренгейта). Каждая из этих шкал связана с термическими свойствами конкретного вещества. Например, шкала Цельсия связана со свойствами воды. Нас будет интересовать *абсолютная (или термодинамическая) температурная* шкала Кельвина.

Газовый термометр

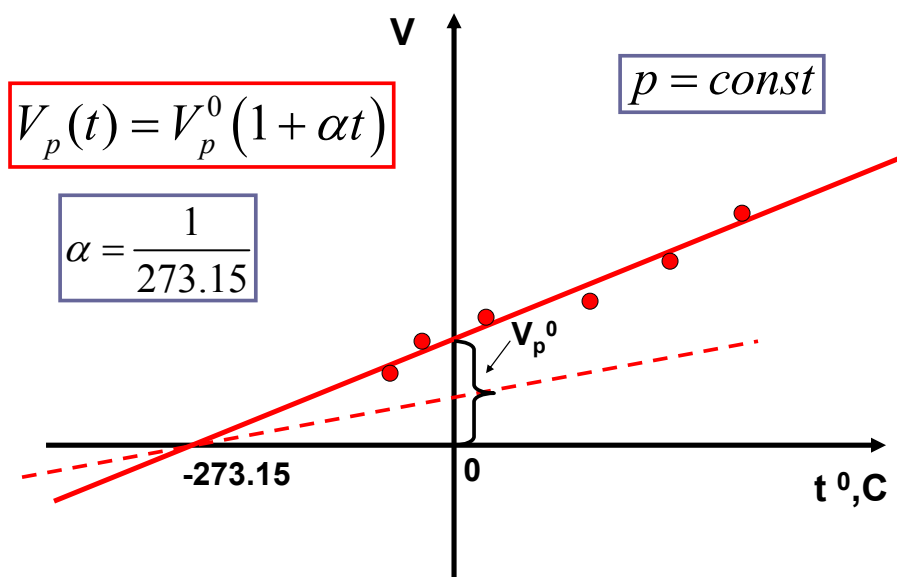


Рис. 1. Экспериментальная зависимость объема газа от температуры, измеренной по шкале Цельсия.

Экспериментальные исследования показали, что для разреженных газов зависимость объема V_p от эмпирической температуры Цельсия, t , при постоянном давлении имеет вид:

$$V_p(t) = V_p^0 \times (\alpha t + 1); \quad \alpha = \frac{1}{273.15} \{grad^{-1}\} \quad (1)$$

где V_p^0 - объем газа при $p=const$ и $t = 0$ C. V_p^0 меняется с изменением давления, α - не зависит от давления.

V_p^0 и α одинаковы для всех разреженных газов ($p < 1$ бар) (см. рис.1).

В термодинамической шкале (шкала Кельвина) за нуль принимается температура, при которой объем разреженных газов должен обратиться в нуль. Можно допустить, что это самая низкая температура, достижимая в природе. Ведь объем не может быть отрицательным!

$$V_p(t)=0; \quad t = -273.15 \text{ C}, \quad T = 0\text{K} \quad (2)$$

Температуры, измеренные в градусах Цельсия и Кельвина связаны соотношением

$$T = t + 273.15 \quad (3)$$

Измерения объема любого разреженного газа при постоянном давлении (газовый термометр!) позволяют вычислить *абсолютную* температуру или *температуру по шкале Кельвина* :

$$T = \left(\frac{V_p(t)}{V_p^0} \right) \times \frac{1}{\alpha}; \quad T = t + 273.15 \quad (4)$$

Соотношение (4) получено комбинацией (1) и (3).

Термические уравнения состояния однокомпонентной системы.

Е.стр. 7-22., Э. стр. 43-51

Любая изолированная система с течением времени самопроизвольно придет в определенное состояние, в котором может находиться бесконечно долго. Это - *состояние равновесия* (аксиома). В однокомпонентной закрытой системе это состояние описывается поверхностью в трехмерном пространстве термодинамических параметров (V, T, p) .

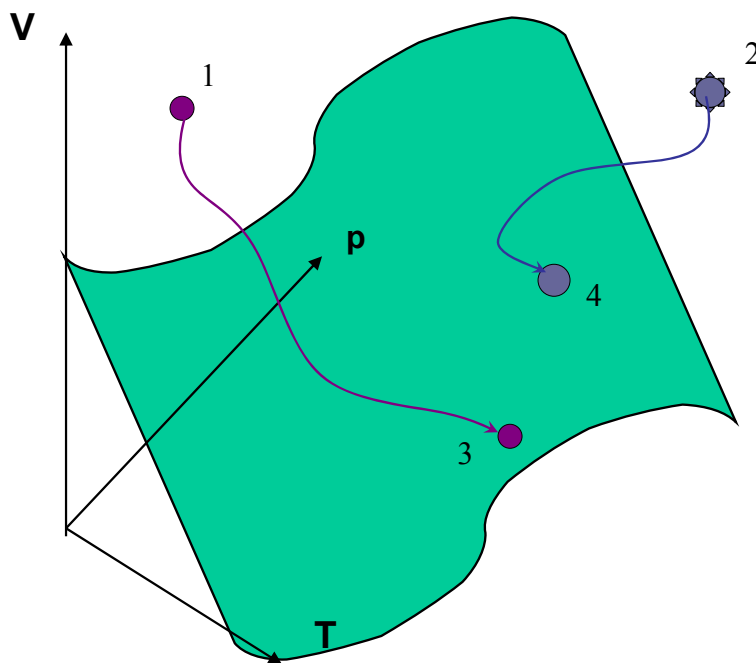


Рис. 2. Пространство состояний изолированной однокомпонентной системы с постоянным числом молей. Точки 1 и 2 соответствуют произвольным состояниям. Линиями условно показаны пути движения к равновесию. Точки 3 и 4 лежат на поверхности равновесия (обозначена зеленым).

Уравнение, соответствующее этой поверхности

$$V = f(T, p) \quad (5)$$

называется термическим уравнением состояния системы.
Дифференциальная форма термического уравнения состояния:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (6)$$

Законы термодинамики не позволяют определить конкретный вид уравнения состояния (5) для системы. Этот вид определяется (подбирается) по экспериментальным данным.

Идеальный газ. Уравнение Менделеева-Клапейрона – пример уравнения состояния для газов.

$$pV = nRT, \quad (7)$$

$$n = 1, \quad pV = RT$$

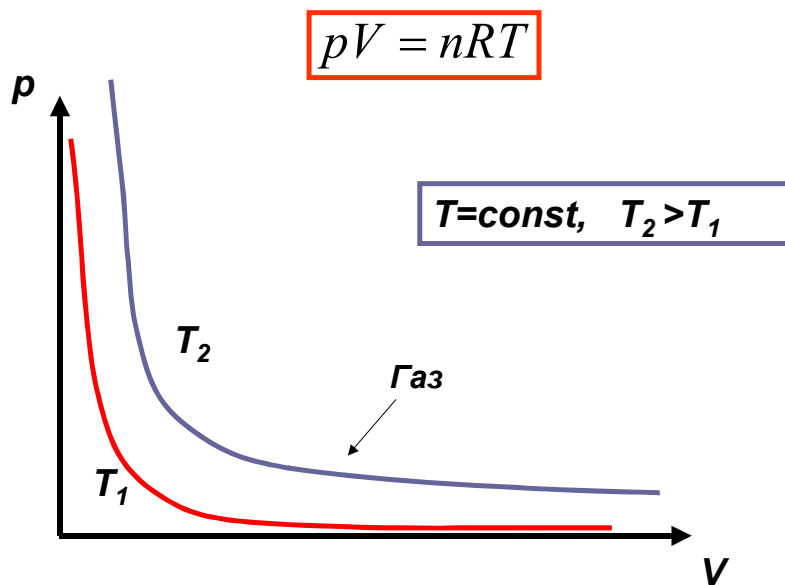


Рис.3. Изотермы идеального газа.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (8)$$

Уравнение (7) удовлетворительно описывает поведение газов при давлениях $p < 1$ бар, и не описывает конденсацию газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (9,10) объясняет поведение реальных газов в широком интервале температур и давлений. С точки зрения термодинамики, это эмпирическое уравнение, которое удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Существуют модели на молекулярном уровне, которые позволяют вывести это уравнение.

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \times (V - b) = RT \quad (\text{для одного моля}) \quad (9)$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) \times (V - nb) = nRT \quad (\text{для } n \text{ молей}) \quad (10)$$

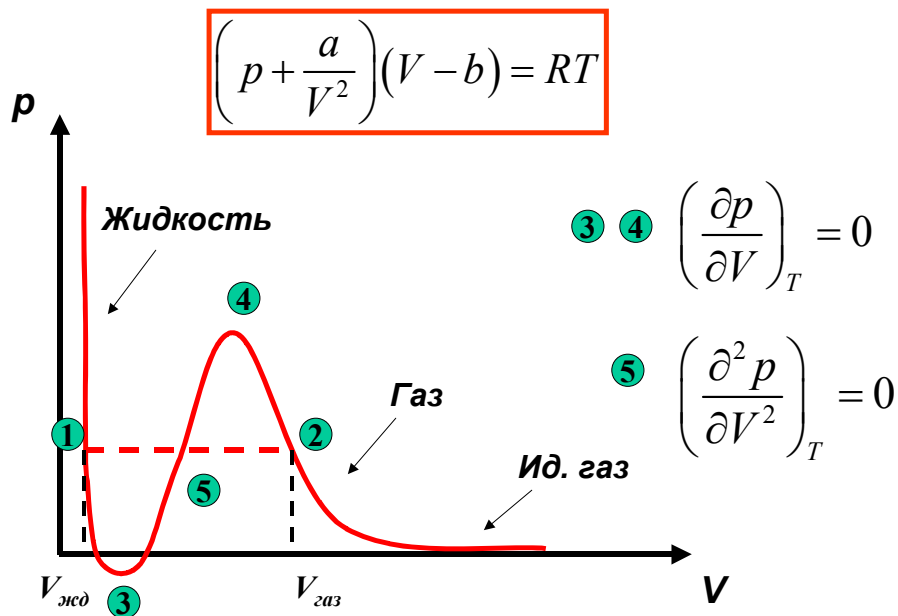


Рис.4. Изотерма для газа Ван-дер-Ваальса.

На рис.4 приводится изотерма для газа Ван-дер-Ваальса. В природе реализуются состояния правее точки 2 (газ) и левее точки 1 (жидкость). Уравнения (9,10), таким образом, являются уравнениями состояния для двух фаз, газообразной и жидкой. Заметим, что при больших объемах (низких давлениях!) уравнение (9) превращается в уравнение (7) для идеального газа. Давления в точках 1 и 2 равны, а объемы равны молярным объемам жидкости и

насыщенного пара (газа!), соответственно, при данной температуре. Давление в точках 1 и 2 соответствует давлению насыщенного пара. При этом давлении в системе сосуществуют фаза жидкости и фаза пара. Положение точек 1 и 2 на изотерме определяется следующим образом: пунктирная красная линия проводится так, чтобы площадь (135) равнялась площади (542). Этот способ имеет точное термодинамическое обоснование!

Таблица. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса для различных газов.

Газ	$a, \frac{\text{дм}^6 \times \text{бар}}{\text{моль}^2}$	$b, \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}$
N ₂	1,3	0.039
C ₆ H ₆	18	1,154

Константа a характеризует взаимодействие молекул газа, константа b – собственный объем молекул газа.

Критическая точка и критическая температура в уравнении Ван-дер-Ваальса.

При увеличении температуры изотермы меняют свою форму (см. рис.5).

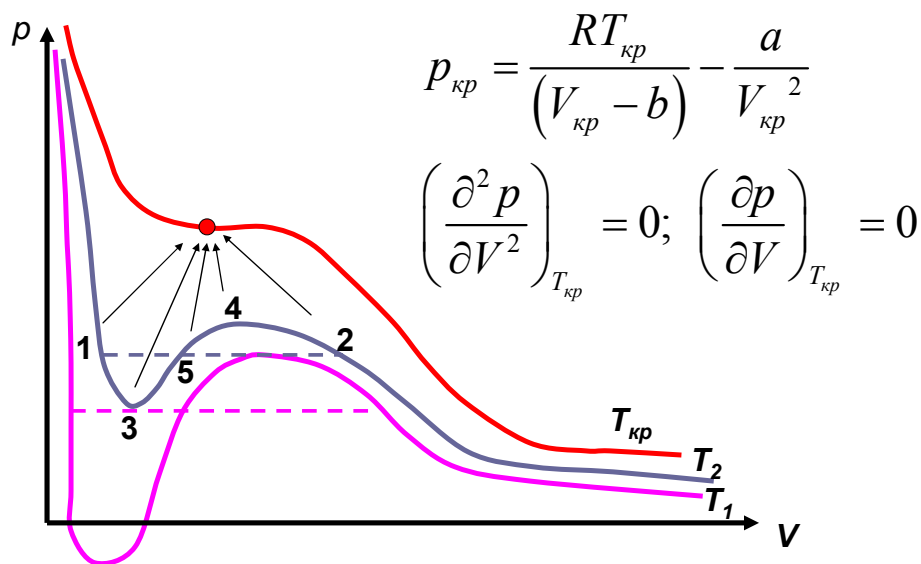


Рис. 5. Критическая точка и критическая изотерма.

Объемы жидкости и пара (точки 1 и 2) сближаются, и, наконец, мы достигаем температуры, где эти объемы равны. Это - критическая температура, ей соответствует красная изотерма на рис. 4. Выше критической температуры невозможен переход из жидкости в газ, и, наоборот, из газа в жидкость. При любых давлениях здесь существует одна фаза, *закритический флюид*.

На критической изотерме есть *критическая точка*. Точки 1-5 на критической изотерме превращаются в одну, критическую точку, и передают ей свои свойства.

В критической точке выполняются соотношения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{кр}} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}} = 0 \quad (11)$$

Согласно ИЮПАК, *критическая температура* – температура, выше которой невозможна конденсация пара данного вещества ни при каком давлении. *Критическая точка* – температура и давление, при котором молярные объемы жидкости и пара данного вещества равны.

Таблица. Критические температуры и координаты критических точек нескольких веществ.

Вещества	$T_{кр}, K$	$p_{кр}, бар$	$V_{кр}, см^3 моль^{-1}$
H ₂ O	647.4	218	55.3
O ₂	154.8	50.1	78
CO ₂	304	72.7	94

С помощью соотношений (9) и (11) можно выразить координаты критической точки через параметры уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_{кр} = \frac{8a}{27R \times b}; p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; V_{кр} = 3b \quad (12)$$

Приведенные давление, температура и объём - это

$$\pi = p/p_{кр}; \tau = T/T_{кр}; \phi = V/V_{кр} \quad (13)$$

Свойства воды в закритическом состоянии.

H₂O (и другие вещества!) при температурах выше критической представляют собой закритический флюид. Это новая фаза. Некоторые ее свойства напоминают свойства жидкости (объем, плотность), другие – свойства газа (вязкость). У закритического флюида вблизи критической точки наблюдается резкая зависимость плотности от давления (см. рисунок 5). Плотность воды в критической точке составляет 0.3 г/см³. В закритическом флюиде (вода) при изменении давления реализуются плотности от 0.7 до 0.1 г/см³. При температуре 298 К плотность жидкой воды равна 1 г/см³ и практически не зависит от давления, а плотность насыщенного пара составляет 2.3* 10⁻⁵ г/см³. Эти два значения показаны на рисунке 5. Промежуточные значения плотности при T= 298 К не реализуются. Жидкая вода с плотностью 1 г/см³ – полярный растворитель с диэлектрической

проницаемостью $\varepsilon = 81$. В закритическом флюиде H_2O при монотонном изменении плотность на порядок диэлектрическая проницаемость, ε , меняется на полтора порядка в интервале давлений от 100 до 600 бар. В результате, закритический флюид - вода является полярным растворителем при высоком давлении ($\varepsilon = 50$), и неполярным ($\varepsilon = 2$) – при низком. Свойства растворителя регулируются с помощью давления.

Закритические фазы (H_2O , особенно CO_2) используются во многих технологических процессах. Например, при экстракции кофеина из кофейных зерен используется закритический флюид CO_2 .

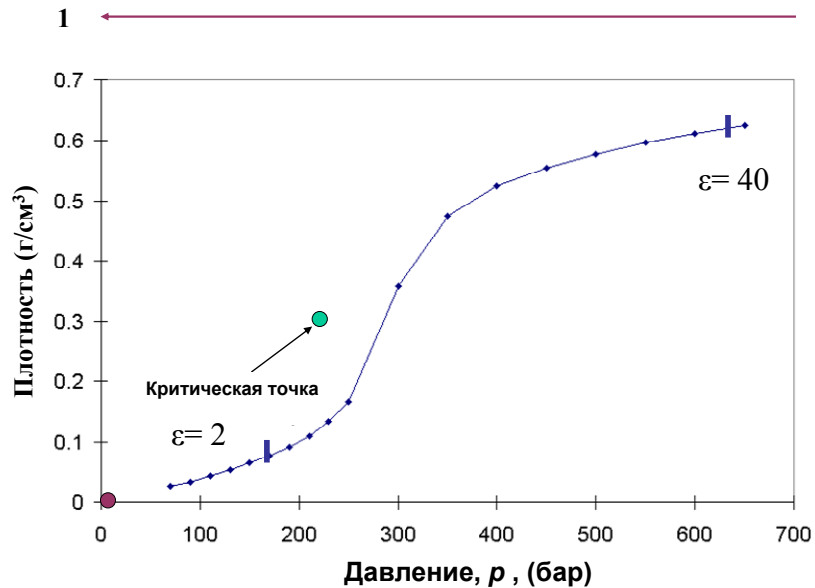


Рис. 5. Изменение плотности и диэлектрической проницаемости закритического флюида H_2O при изменении давления ($T = 673 \text{ K}$). Показана плотность в критической точке (зеленая точка) и плотности жидкой воды и насыщенного водяного пара при $T = 298 \text{ K}$ (бордовая линия и точка).

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

Пользуясь уравнениями (12) и (13), можно исключить из уравнения Ван-дер-Ваальса (9) параметры a, b, R и получить *приведенное уравнение* :

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \times \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad \text{или} \quad \pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2} \quad (14)$$

Закон соответственных состояний:

Все газы подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса при одинаковых приведенном давлении и приведенном объеме должны иметь одинаковые приведенные температуры (т.е. уравнению (14) должны подчиняться все газы Ван-дер-Ваальса).

Использование приведенного уравнения состояния.

Допустим, вы провели исследование «нового» газа и впервые определили для него константы уравнения (9). Теперь с помощью уравнений (12) и (13) вы можете рассчитать приведенные параметры π , τ и φ . Можно построить изотерму в приведенных координатах, $\pi = f(\varphi)$, $\tau = const$, (см. рис. 6) . Эта изотерма описывает поведение всех газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса. Поэтому, на рис.6 можно нанести экспериментальные данные, полученные для разных газов (точки разного цвета), и сравнить, какой из газов лучше описывается теоретической кривой. Пусть данные для вашего нового газа на рис.6 обозначены красными точками. На глаз видно, что эти точки лежат «хуже», чем точки для двух других газов. Чем это можно объяснить? Возможно, вы неудачно выполнили экспериментальные измерения. Другая возможная причина – уравнение (9) плохо описывает поведение вашего «нового» газа.

Итак, приведенное уравнение (14) получается из уравнения (9) с помощью алгебраического преобразования. Точно также можно превратить (14) – в (9). Два уравнения несут одинаковую информацию о свойствах газа. Однако, с практической точки зрения приведенное уравнение (14) выглядит более универсальным. Оно удобно для одновременного рассмотрения свойств нескольких газов.

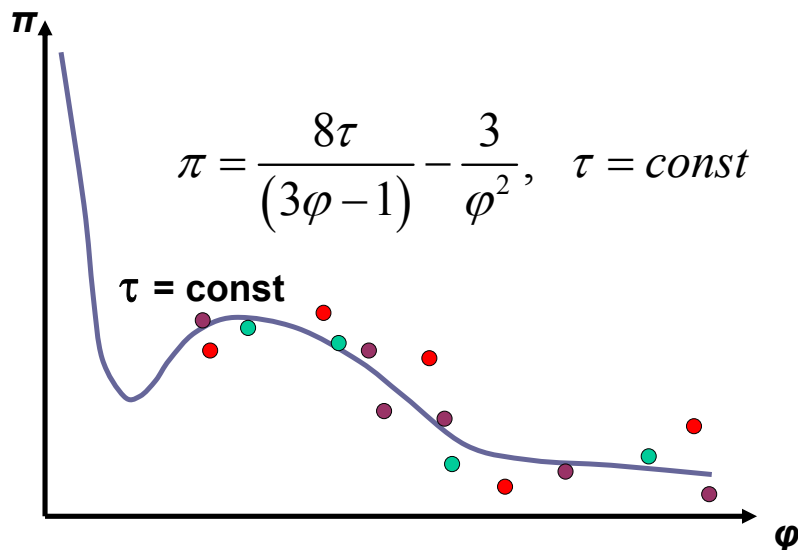


Рис. 6. Изотермические данные в приведенных координатах для трех газов (точки разного цвета). Линия – теоретическая кривая, отвечающая уравнению (14).

Закон соответственных состояний выполняется для группы газов, подчиняющихся любому уравнению состояния, содержащему три константы. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса:

a, b, R . Например, уравнение Берглю, $\left(p + \frac{a^*}{TV^2}\right) \times (V - b^*) = RT$ (для одного

моля газа) предсказывает существование критической точки и может быть переведено в приведенную форму. Три константы уравнения Берглю – это R, a^* и b^* .

Уравнение состояния с вириальными коэффициентами.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(2)}{V} + \frac{B(3)}{V^2} + \dots + \frac{B(n)}{V^n} \quad (15)$$

$B(m)$ – вириальные коэффициенты. Они зависят от температуры! В правой части используют различное количество слагаемых.

Уравнения состояния для жидкостей и твердых тел.

Здесь удобно воспользоваться дифференциальной формой уравнения состояния (6). Для этого нужно знать численные значения производных $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Эти величины

определяются экспериментально. В научной литературе обычно приводят значения *термических коэффициентов*.

Термические коэффициенты.

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T \quad (17)$$

$$a_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p \quad (18)$$

$$a_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V \quad (19)$$

$$k * a_p * 1/a_V = 1/p \quad (20)$$

Таблица. Термические коэффициенты веществ.

Вещество	α_v , град ⁻¹	k , бар ⁻¹
H ₂ O	$2 \cdot 10^{-4}$	$45.6 \cdot 10^{-6}$
C, алмаз	$0.03 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-6}$
Cu	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$

Термические коэффициенты – не константы. Они сами зависят от температуры и давления! На практике, однако, из-за отсутствия экспериментальных данных по подобным зависимостям, часто приходится пользоваться каким-то одним значением коэффициента. Эти значения и приведены в таблице ...

Формула для расчета изменения объема:

$$\ln V(T_2; p_2) - \ln V(T_1; p_1) = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_v dT + \int_{p_1}^{p_2} -k dp \quad (21)$$