

## 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. Система *открытая* – может обмениваться веществом с окружающей средой, 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 (однородная) система* – между отдельными ее частями нет поверхности раздела.

*Гетерогенная система* – между ее частями есть поверхность раздела.

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

#### Компоненты - составляющие системы " в смысле химии".

Химические вещества ( $\text{KCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) атомы, протоны, электроны могут быть компонентами системы. Частицы *мезоны* – не могут, т.к. они не участвуют в химических превращениях.

Количества молей  $n_i$  компонентов в системе должно меняться *свободно*. 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* - объем,  $V$ , 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  $T, p, V^{(1)} + V^{(2)}, n_1^{(2)} + n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)} + n_k^{(2)}$ . Экстенсивные параметры сложились, интенсивные параметры не изменились.

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

Эмпирическая температура. Абсолютная температура. Газовый термометр.

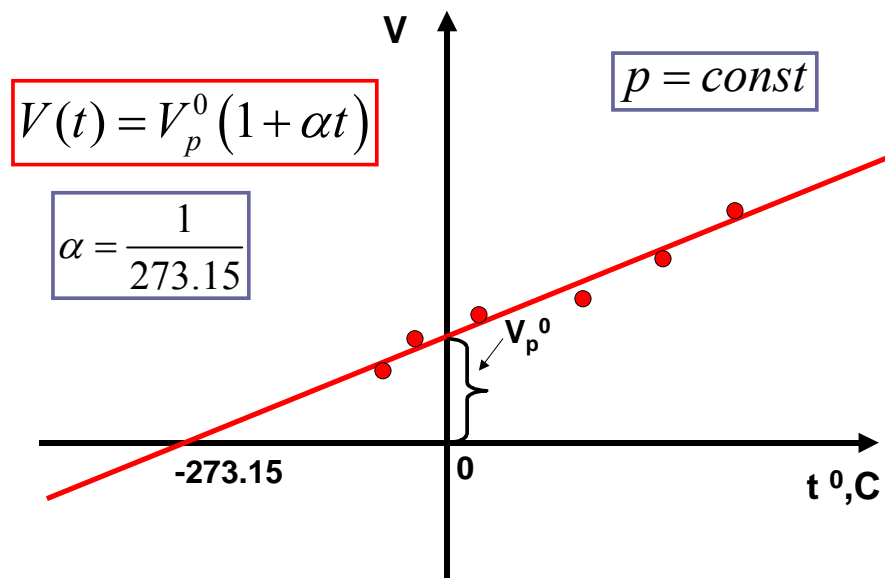


Рис. 1. Зависимость объема газа от температуры. Измерение температуры газовым термометром.

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

$$V(t) = V^0(t=0 \text{ C}) \cdot (1 + \alpha t), \text{ где } \alpha = \frac{1}{273.15} \text{ при } p = \text{const}$$

Измерения объема любого разреженного газа позволяют вычислить *абсолютную* температуру:

$$T = \{V(T)/V^0(t=0 \text{ C})\} \cdot (1/\alpha)$$

Термические уравнения состояния однокомпонентной системы.

Любая изолированная система с течением времени самопроизвольно придет в *состояние равновесия* (аксиома). В однокомпонентной закрытой системе это состояние описывается поверхностью в трехмерном пространстве  $(V, T, p)$ . Уравнение, соответствующее этой поверхности

$$V = f(T, p) \quad (1)$$

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

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} pV &= nRT, \\ n &= 1, \quad pV = RT \end{aligned} \quad (3)$$

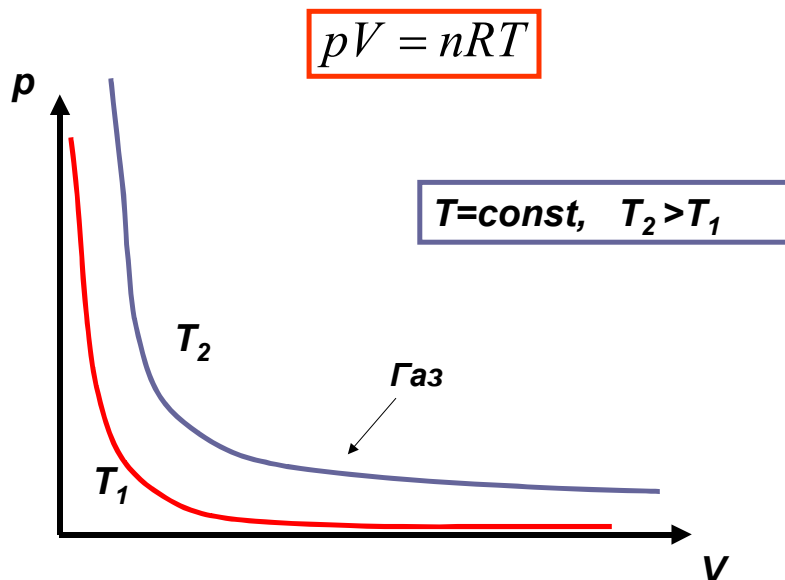


Рис.2. Изотермы идеального газа.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (4)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа.

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT \quad (\text{для одного моля}) \quad (5)$$

$$(p + an^2/V^2)(V-nb) = nRT \quad (\text{для } n \text{ молей}) \quad (6)$$

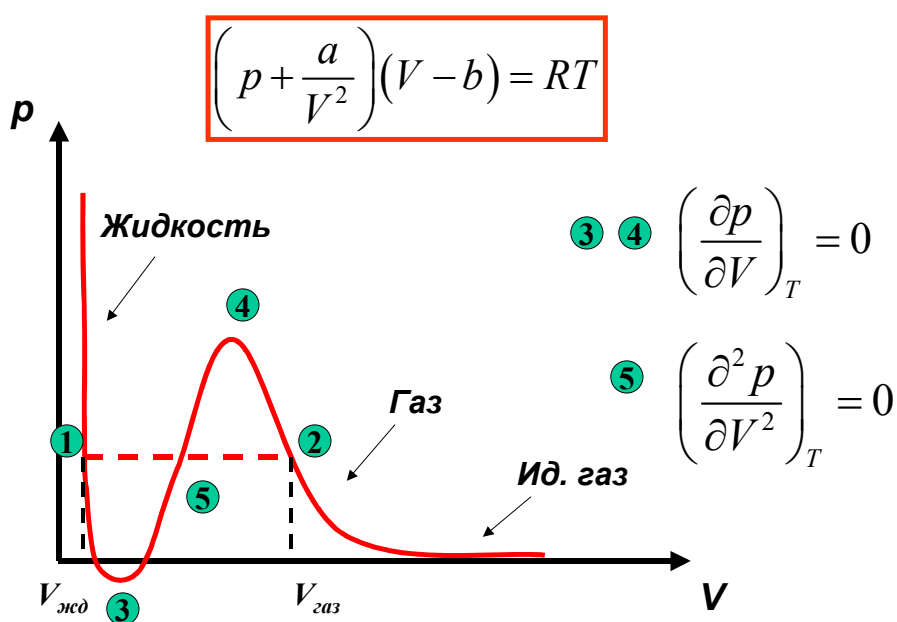


Рис.3. Изотерма для газа Ван-дер-Ваальса

Таблица. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса.

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

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

При увеличении температуры изотермы меняют свою форму (см. рис.4).

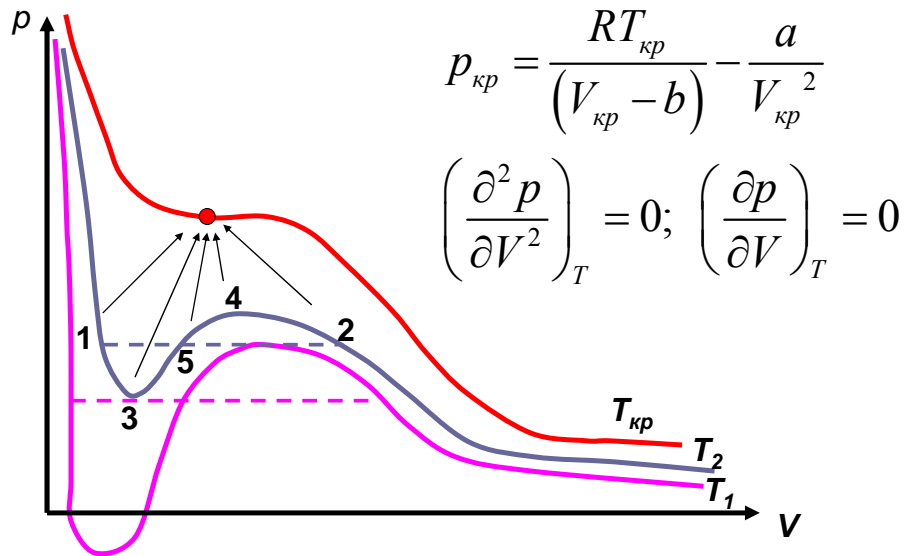


Рис. 4. Критическая точка и критическая изотерма.

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:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (7)$$

Координаты критической точки для  $\text{CO}_2$ :

$$T_{\text{кр}} = 304\text{K}; p_{\text{кр}} = 72.7 \text{ бар}; V_{\text{кр}} = 0.094 \text{ дм}^3$$

С помощью соотношений (5) и (7) можно выразить координаты критической точки через параметры уравнения Ван-дер-Ваальса:

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

Приведенные давление, температура и объём - это

$$\pi = p / p_{кр} \cdot \tau = T / T_{кр} \quad \varphi = V / V_{кр} \quad (9)$$

Свойства воды в закритическом состоянии.

$H_2O$  (и другие вещества!) при температурах выше критической представляют собой закритический флюид. По свойствам – это нечто среднее, между газом и жидкостью. Вблизи критической точки наблюдается резкая зависимость объема (плотности) от давления. Кроме того, для  $H_2O$  в этой области полярность фазы существенно зависит от давления. При высоких давлениях закритический флюид  $H_2O$  проявляет свойства полярного растворителя (700К, 1000 бар,  $\epsilon = 50$ ), при более низких - он становится неполярным (700К, 220 бар,  $\epsilon = 2$ ), перестает растворять неорганические вещества и начинает растворять, например, бензол. Вблизи критической точки можно «настраивать» свойства растворителя. Закритические фазы ( $H_2O$ , особенно  $CO_2$ ) используются во многих технологических процессах. Например, при экстракции кофеина из кофейных зерен используется закритический флюид  $CO_2$ .

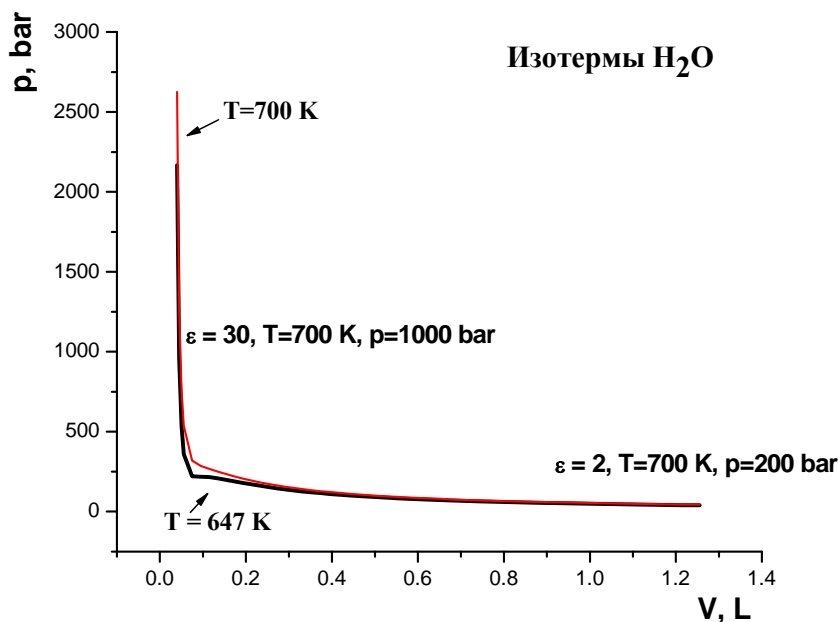


Рис. 5. Изменение диэлектрической проницаемости на закритической изотерме воды.

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

Пользуясь уравнениями (8) и (9), можно исключить из уравнения Ван-дер-Ваальса (5) параметры  $a, b, R$  и получить приведенное уравнение :

$$(\pi + 3/\varphi^2)(\varphi - 1/3) = 8/3 * \tau \quad (10)$$

Закон соответственных состояний:

*Все газы подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса при одинаковых приведенном давлении и приведенном объеме должны иметь одинаковые приведенные температуры (т.е. возможно преобразовать (5) к виду (10)).*

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

Уравнение состояния с вириальными коэффициентами.

$$pV/RT = 1 + B(2)/V + B(3)/V^2 + \dots + B(n)/V^n \quad (11)$$

Уравнения состояния для жидкостей и твердых тел.

Здесь удобно воспользоваться дифференциальной формой уравнения состояния (2). 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.

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T \quad (12)$$

$$a_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p \quad (13)$$

$$a_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V \quad (14)$$

$$k * a_p * 1/a_V = 1/p \quad (15)$$

Таблица. Термические коэффициенты веществ.

Вещество	$\alpha_v$ , град <sup>-1</sup>	$k$ , бар <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> 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!