Лекція 1.

Основні поняття хімічної термодинаміки.

Система, навколишнє середовище.

У термодинаміки система - це цікавить нас частина простору, відокремлена від решти Всесвіту (навколишнього середовища) уявною або реальною поверхнею.

Властивості такої поверхні визначають властивості системи.
Система відкрита - може обмінюватися речовиною з навколишнім середовищем, (тобто поверхню системи допускає такий обмін);
система закрита - не може обмінюватися речовиною з навколишнім середовищем;
система ізольована - не може обмінюватися речовиною і енергією з навколишнім середовищем;
система адиабатично ізольована - не може обмінюватися теплотою з навколишнім середовищем.

Гомогенна система однорідна за хімічним складом і фізичними властивостями. Гетерогенна система складається з декількох гомогенних частин, між її частинами є поверхня розділу. Фаза - гомогенна (однорідна) частина гетерогенної системи, обмежена поверхнею розділу. Лінійний розмір системи і фази обмежимо знизу величиною 10^{-6} м. У цьому випадку будемо говорити про макросистеми і макрофази. Поняття «система» і «фаза» використовуються і при менших розмірах, але тоді потрібно додаткові коментарі.

Компоненти - складові системи "в сенсі хімії". Хімічні речовини (KCl, C_6H_6 і т.і.), атоми, протони, електрони, позитивні і негативні іони можуть бути компонентами системи. Елементарні частинки, наприклад, мезони - не вибирати в якості компонентів тому вони не грають самостійної ролі в хімічних перетвореннях. Кількості молей n_i компонентів в системі повинно змінюватися вільно. Фактично, n_i - незалежні змінні «в сенсі математики», що дозволяють описати хімічний склад системи. Число компонентів дорівнює числу хімічних речовин мінус число додаткових умов, що зв'язують величини n_i. Число компонентів залежить від умов завдання. Приклад: газоподібна система азот-водень-аміак може бути одно-дво-і трикомпонентною. Макроскопічні термодинамічні параметри - це фізичні (термодинамічні) величини, що характеризують стан системи. Параметрами служать об'єм V, температура T, тиск, p, числа молей всіх компонентів n_1 ... .. n_k, а, крім того, напруженості електричного і магнітного полів, площа поверхні і т.п. система може перебувати в різних станах. Кожному стану відповідає набір термодинамічних параметрів. Екстенсивні параметри - обсяг, V, числа молей n_1 ... .. n_k.
Інтенсивні параметри - температура T, тиск p. Якщо об'єднати дві системи з однаковими значеннями інтенсивних параметрів T, p, V (1), n_1 (1), ... n_k (1) і T, p, V (2), n_1 (2), ... n_k (2), то отримаємо складову систему, з параметрами T, p, V (1) V (2), n_1 (2) n_1 (2), ... n_k (1) n_k (2). Екстенсивні параметри склалися, інтенсивні параметри не змінилися. Можна збільшити числа молей всіх компонентів n_1 ... .. n_k, і обсяг V системи (екстенсивні параметри) в будь-який однакове число раз, при цьому температура і тиск в системі (інтенсивні параметри) залишаться незмінними.

Емпірична температура. Абсолютна температура. Нульовий закон термодинаміки. Газовий термометр.

Визначення термодинамічних параметрів V, p, n_1 ... .. n_k даються в інших розділах фізики. Визначення поняття температури - завдання термодинаміки. Це поняття пов'язане з нашими інтуїтивними уявленнями про тепло і холоді. Нульовий закон термодинаміки

постулює, що кожна термічно однорідна система характеризується інтенсивним параметром τ, температурою. Температура має властивість транзитивності. Якщо температури систем 1 і 3 і 2 і 3 попарно рівні, тобто $\tau_1 = \tau_3$ і $\tau_2 = \tau_3$, то це означає, що $\tau_1 = \tau_2$. Це - частина постулату. Рівність температур систем доводиться відсутністю теплообміну між ними. Отже, температура існує. Зрозуміло, що різні стани системи можуть характеризуватися різними температурами. Для кількісного визначення температури існують термометри і різні емпіричні температурні шкали (шкали Цельсія, Реомюра, Фаренгейта). Кожна з цих шкал пов'язана з термічними властивостями конкретного речовини. Наприклад, шкала Цельсія пов'язана з властивостями води. Нас буде цікавити абсолютна (або термодинамічна)
температурна шкала Кельвіна.

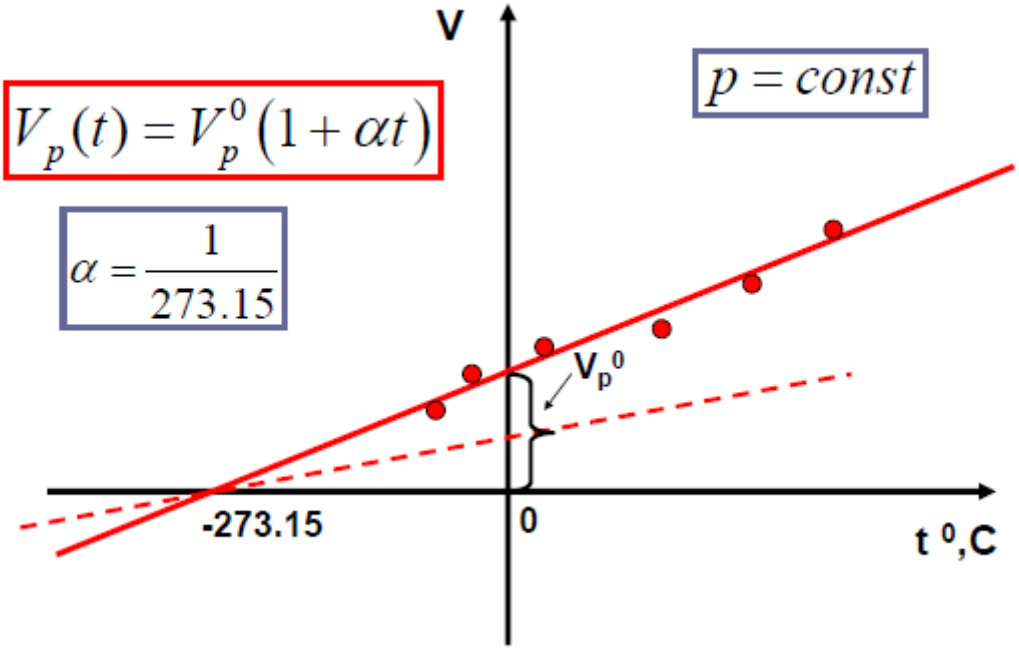

Рис. 1. Експериментальна залежність обсягу газу від температури, яка вимірюється за шкалою Цельсія.

Експериментальні дослідження показали, що для розріджених газів залежність обсягу V_p від емпіричної температури Цельсія, t, при постійному тиску має вигляд:

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

де V_p^0 - обсяг газу при $p = const$ і $t = 0$ С. V_p^0 змінюється зі зміною тиску, α - не залежить від тиску. V_p^0 і α однакові для всіх розріджених газів (p <1 бар) (див. Рис.1).

У термодинамічній шкалі (шкала Кельвіна) за нуль приймається температура, при якій обсяг розріджених газів повинен дорівнювати нулю. Можна припустити, що це найнижча температура, яку можна досягти в природі. Адже об’єм не може бути негативним!

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

Температури, виміряні в градусах Цельсія і Кельвіна пов'язані співвідношенням

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

Вимірювання обсягу будь-якого розрідженого газу при постійному тиску (газовий термометр!) дозволяють обчислити абсолютну температуру або температуру за шкалою Кельвіна:

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

Співвідношення (4) отримано комбінацією (1) і (3).

Термічні рівняння стану однокомпонентної системи.

Будь-яка ізольована система з плином часу мимоволі прийде в певний стан, в якому може перебувати нескінченно довго. Це - стан рівноваги (Аксіома). У однокомпонентній закритій системі цей стан описується поверхнею в тривимірному просторі термодинамічних параметрів (*V*, *T*, *p*).

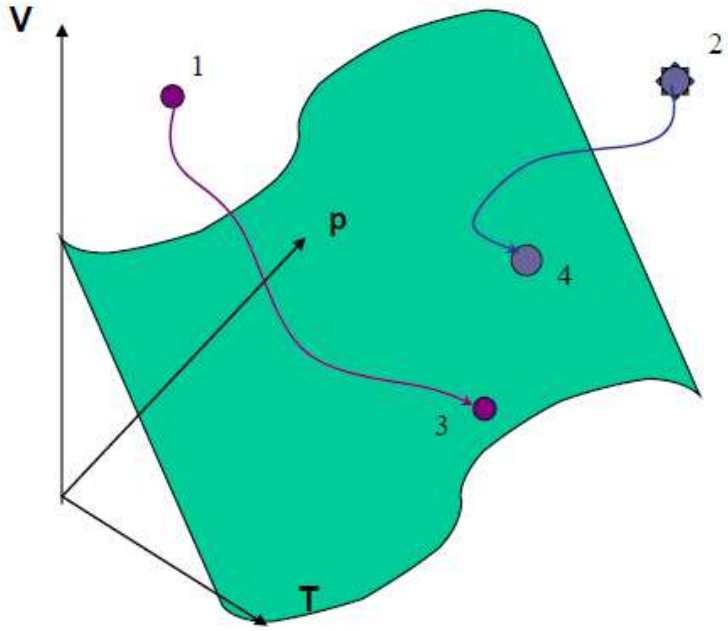

Рис. 2. Простір станів ізольованої однокомпонентної системи з постійним числом молей. Точки 1 і 2 відповідають довільним станам. Лініями умовно показані шляхи руху до рівноваги. Точки 3 і 4 лежать на поверхні рівноваги (позначена зеленим).

Рівняння, що відповідає цій поверхні

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

називається термічним рівнянням стану системи. Диференціальна форма термічного рівняння стану:

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

Закони термодинаміки не дозволяють визначити конкретний вид рівняння стану (5) для системи. Цей вид визначається (підбирається) за експериментальними даними.

Ідеальний газ. Рівняння Менделєєва-Клапейрона - приклад рівняння стану для газів.

$$pV = nRT,$$
$$n = 1,\ \ pV = RT \tag{7}$$

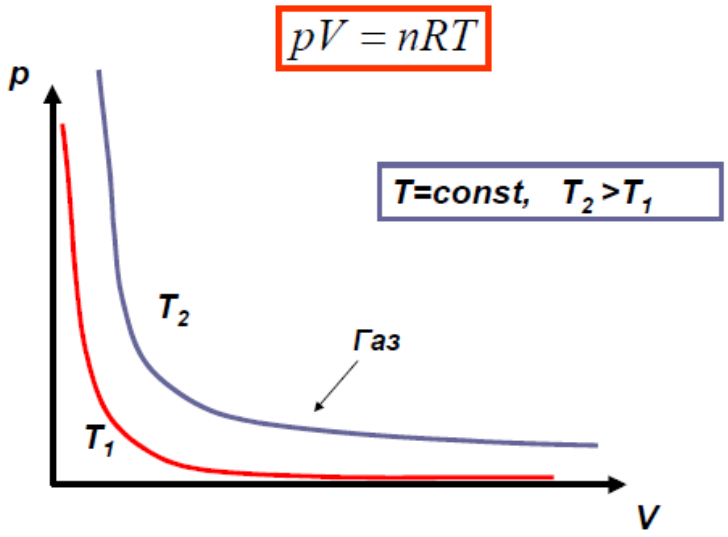

Рис.3. Ізотерми ідеального газу.

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

Рівняння (7) задовільно описує поведінку газів при тисках p <1бар, і не описує конденсацію газів.

Рівняння Ван-дер-Ваальса для реального газу.

Рівняння Ван-дер-Ваальса (9,10) пояснює поведінку реальних газів в широкому інтервалі температур і тисків. З точки зору термодинаміки, це емпіричне рівняння, яке задовільно описує експериментальні дані. Існують моделі на молекулярному рівні, які дозволяють вивести це рівняння.

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

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

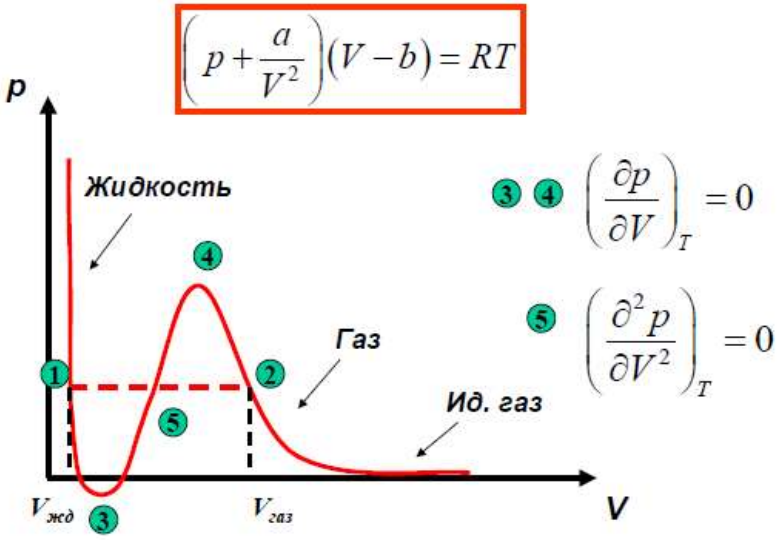

Рис.4. Ізотерма для газу Ван-дер-Ваальса.

На рис.4 наводиться ізотерама для газу Ван-дер-Ваальса. У природі реалізуються стани правіше точки 2 (газ) і лівіше точки 1 (рідина). Рівняння (9,10), таким чином, є рівняннями стану для двох фаз, газоподібної і рідкої. Зауважимо, що при великих обсягах (низькому тиску!) рівняння (9) перетворюється в рівняння (7) для ідеального газу. Тиски в точках 1 і 2 рівні, а обсяги рівні Мольн. обсягам рідини і насиченої пари (газу!), відповідно, при даній температурі. Тиск в точках 1 і 2 відповідає тиску насиченої пари. При цьому тиску в системі співіснують фаза рідини і фаза пари. Положення точок 1 і 2 на изотермі визначається наступним чином: пунктирна червона лінія проводиться так, щоб площа (135) дорівнювала площі (542). Цей спосіб має точне термодинамічне обгрунтування!

Таблиця. Константи рівняння Ван-дер-Ваальса для різних газів.

Газ	$a, \frac{дм^6 \times бар}{моль^2}$	$b, \frac{дм^3}{моль}$
N_2	1,3	0.039
C_6H_6	18	1,154

Константа a характеризує взаємодію молекул газу, константа b - власний обсяг молекул газу.

Рівняння стану для рідин і твердих тіл.

Тут зручно скористатися диференціальної формою рівняння стану (6). Для цього потрібно знати чисельні значення похідних. Ці величини визначаються експериментально. У науковій літературі зазвичай призводять значення термічних коефіцієнтів.

Термічні коефіцієнти.

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

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

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

$$k * a_p * 1/ a_v = 1/p \qquad (20)$$

Таблиця. Термічні коефіцієнти речовин.

Вещество	a_V, град $^{-1}$	k, бар $^{-1}$
H_2O	$2*10^{-4}$	$45.6*10^{-6}$
C, алмаз	$0.03*10^{-4}$	$0.7*10^{-6}$
Cu	$0.5*10^{-4}$	$3.4*10^{-6}$

Термічні коефіцієнти - НЕ константи. Вони самі залежать від температури і тиску! На практиці, однак, через відсутність експериментальних даних по подібним залежностям, часто доводиться користуватися якимось одним значенням коефіцієнта. Ці значення і наведені в таблиці ...

Формула для розрахунку зміни об’єму:

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