

Конспект лекции №1.

План

- 1) *Предмет и задачи физической химии. Роль термодинамики, кинетики и квантовой химии в описании химических явлений.*
- 2) *Основные понятия, используемые в химической термодинамике*
- 3) *Постулаты и законы химической термодинамики*
- 4) *Термическое и калорическое уравнения состояния.*

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Под превращениями мы будем подразумевать как химические реакции, так и изменения, происходящие при плавлении, испарении, растворении веществ и т.п. Конечным результатом любого процесса является состояние равновесия, когда все свойства системы перестают изменяться. Поэтому часто термодинамику называют учением о равновесии.

Химическая термодинамика является одним из трех разделов физической химии. В отличие от строения вещества и химической кинетики, термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества, о скоростях и механизмах происходящих с ним превращений. Такое описание менее детально, но оно требует и значительно меньше исходных данных. Поэтому часто с помощью термодинамики удается описать сложные явления, анализ которых другими методами невозможен. Недостаток термодинамического описания заключается в том, что остается неясным вопрос о времени достижения равновесного состояния. Из-за кинетических ограничений равновесное состояние может быть не реализовано за тот реальный промежуток времени, в течение которого ведутся наблюдения за изучаемым объектом. Поэтому термодинамические прогнозы выполняются точно, если нет кинетических препятствий. Однако, если процесс термодинамически запрещен, то такой вывод является абсолютным, безусловным и окончательным.

Термодинамика, подобно классической механике и классической электромагнитной теории, является математической наукой. Это означает, что она основана на небольшом числе постулатов или законов, из которых можно вывести все остальные положения данной науки путем простых логических рассуждений. При этом всегда допускается некоторый произвол в выборе основополагающих понятий, с помощью которых строится весь аппарат такой науки. Логика развития любого знания такова, что первоначально мы идем от конкретного к абстрактному, поэтому в качестве «кирпичиков» любой науки стараются использовать понятные и естественные величины, например, в физике это - масса, температура, расстояние, сила и т.п. Но на определенном этапе развития науки возникает необходимость ее математической формализации, и тогда встает вопрос о введении дополнительных базовых понятий, может быть, не столь привычных, но позволяющих построить логически более строгую и общую теорию.

В физике при введении любой новой величины дается ее определение и указывается способ ее измерения или вычисления через другие физические переменные. Термодинамика – один из разделов теоретической физики, поэтому при формулировке основных положений и понятий этой науки будем исходить из требований, принятых в этой области знания. Начнем с определения основных понятий, использующихся в химической термодинамике.

Основным методом в термодинамике является выделение интересующей нас совокупности тел, называемых *системой*, и противопоставление ее окружающим телам, образующим *внешнюю среду*. **Термодинамическая система**¹ – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществ-

¹ Далее см. схему 1

вом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые были выбраны в рамках используемой модели. Различают следующие системы:

- *изолированная система* - система, которая не может обмениваться с окружением ни веществом ни энергией
- *закрытая система* - система, которая может обмениваться с окружением только энергией
- *открытая система* – система, которая может обмениваться с окружением и веществом и энергией

Примеры: аналоги указанных систем в природе и технике

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью *термодинамических переменных*. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и термодинамические функции. Переменные, которые фиксированы условиями существования системы, и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют *термодинамическими параметрами*. Различают переменные:

- *экстенсивные*, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц;
- *интенсивные*, которые не зависят от массы системы или числа частиц;

Частное двух экстенсивных свойств является интенсивным свойством, пример: *молярные* свойства – отнесенные к 1 молю вещества, *удельные* – отнесенные к единице массы, *плотности* – отнесенные к единице объема

- *внешние* – переменные, которые определяются свойствами и координатами тел в окружающей среде и зависят от механических, диффузионных и других контактов системы с окружением (количество таких переменных ограничено);
- *внутренние*, которые зависят только от свойств тел в системе (в отличие от внешних переменных, количество таких свойств не ограничено);

При равновесии все внутренние переменные являются функциями внешних переменных, это утверждение положено в основу термодинамических расчетов равновесного состава системы.

Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие *количественный состав* системы. В гомогенных однородных системах речь идет о химическом составе, а в гетерогенных – о химическом и фазовом составе. В закрытых системах состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между частями системы, в открытых – за счет переноса вещества через контрольную поверхность. Для того, чтобы охарактеризовать качественный и количественный состав системы, недостаточно указать ее элементный состав (атомы каких элементов и в каких количествах находятся в системе). Нас интересуют реальные вещества (молекулы, ионы, комплексы и т.п.), из которых состоит система. При обычной химической реакции атомы остаются неизменными, они перераспределяются между этими реальными веществами, называемыми *составляющими*. Выбор составляющих системы может быть не единственным, главное, чтобы

- с их помощью можно было описать любые возможные изменения в химическом составе каждой из частей системы;
- их количества должны удовлетворять определенным требованиям, например, согласовываться с данными химического анализа, не нарушать условие электронейтральности системы и т.п.

Составляющие и их количества могут изменяться при протекании химической реакции. Однако всегда можно выбрать некоторый минимальный набор веществ, достаточный для

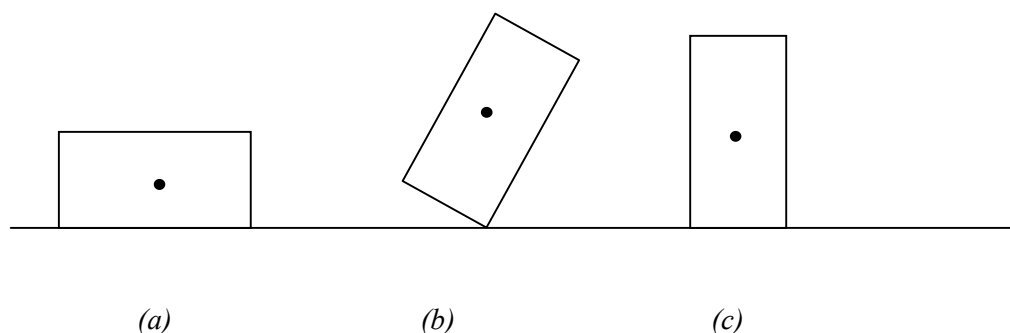
получения всех остальных составляющих. Минимальность набора означает, что сами эти вещества не могут быть получены друг из друга. Такие составляющие системы называют *независимыми составляющими* или *компонентами*.

Пример: система Н - О

Набор интенсивных термодинамических свойств определяет состояние системы. Различают следующие *состояния* термодинамических систем:

- *равновесное*, когда свойства системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии. При этом выделяют:
 - устойчивое* (стабильное) *состояние* – состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние; *метастабильное* – состояние, при котором бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а некоторые конечные воздействия – конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;
- *неравновесное* (*неустойчивое, лабильное*) – состояние системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.

Для понимания различия понятий «стабильное», «нестабильное» и «метастабильное» равновесие уместно обратиться к механической аналогии (см. рис.)



В положениях (a) и (c) центр тяжести ниже, чем в любом бесконечно близком положении, гравитационная потенциальная энергия минимальна и равновесие устойчиво. Но (a) отвечает более устойчивому положению, чем (c). В таких случаях говорят, что (a) отвечает абсолютно устойчивому равновесию, в то время как (c) неустойчиво по отношению к (a); такое равновесие называют метастабильным. В положении (b) центр тяжести находится выше, чем в любом бесконечно близком положении, гравитационная энергия максимальна и равновесие неустойчиво. Если бы положение параллелепипеда было бы слегка нарушено, то он сам по себе перешел бы в состояние (a) или (c).

- *стационарное*, когда независимые переменные постоянны во времени, но в системе есть потоки;

Если, сравнивая состояние термодинамической системы в два различных момента времени, мы находим различие в ее макроскопических свойствах, то можно утверждать, что в промежутке времени между моментами наблюдения имел место *процесс*. Все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях. Если процесс происходит с конечной скоростью и в системе имеются градиенты интенсивных макрохарактеристик, то, строго говоря, нельзя использовать понятие «термодинамическое свойство системы». Особенностью описания термодинамических процессов является то, что они рассматриваются не во времени, а в обобщённом пространстве независимых термодинамических переменных, т.е. характеризуются не скоростями изменения свойств, а величинами изменений. Процесс в термодинамике – это не развитие интересующего со-

бытия во времени, а последовательность состояний системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.

Обязательным условием процесса является различие начального и конечного состояния системы. Так, если смешиваются два разных газа, то происходит процесс образования газового раствора, и этот процесс можно охарактеризовать количественно. Если же смешиваются два первоначально разделенных, но неразличимых по макроскопическим свойствам газа, то с точки зрения классической термодинамики никакого процесса не происходит.

Различают процессы:

- *самопроизвольные*, для осуществления которых не надо затрачивать энергию;
- *несамопроизвольные* - процессы, происходящие только при затрате энергии;
- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- *квазистатические*, или *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малой разности сил;
- *необратимые*, или *неравновесные*, когда в результате процесса невозможно вернуть и систему и ее окружение к первоначальному состоянию.

Примеры процессов: расширение газа в вакуум; разложение водорода; обратимый, но неравновесный процесс – переход в сверхтекучее состояние; необратимый - полная денатурация белка

Если в ходе процесса фиксируются некоторые термодинамические переменные, то говорят о изотермическом ($T = \text{const}$), изохорном ($V = \text{const}$), изобарном ($p = \text{const}$) и адиабатическом ($Q = 0, \delta Q = 0$) процессах.

Термодинамические функции разделяют на:

- *функции состояния*, которые характеризуют данное состояние системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;
- *функции процесса*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры: функции состояния – все свойства системы, функции процесса - теплота Q и работа W .

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);
- изменение функции при переходе из состояния **1** в состояние **2** определяется только этими состояниями: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;
- в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

После того, как мы определили основные понятия, используемые в химической термодинамике, обратимся к общей структуре этой дисциплины.

Существует несколько способов аксиоматического построения термодинамики. В рамках настоящего курса мы будем исходить из того, что выводы и соотношения термо-

динамики можно сформулировать на основе трёх постулатов (исходных положений) и трех законов (начал).

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:

Любая изолированная термодинамическая система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Такой переход в термодинамике принято называть *релаксацией*. Основной постулат утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена. Отсутствие времени в термодинамике отнюдь не означает, что при выводе термодинамических соотношений не используются никакие сведения о кинетике процесса. Дело в том, что кинетические условия присутствуют в любой термодинамической задаче уже на уровне формулировки основных понятий.

Пример: понятие изолированной системы предполагает бесконечно малые скорости релаксации в большой системе, включающей систему и окружение, и наоборот, очень высокие скорости релаксации по всем переменным во внешней среде, чтобы обеспечить постоянство ее характеристик вдоль всей граничной поверхности.

Для того чтобы использовать термодинамику для анализа реальных процессов, необходимо выработать некоторые практические критерии, по которым можно было бы судить о завершенности процесса, т.е. достижении равновесного состояния. Так как мы определяем состояние равновесия как постоянство всех переменных системы, то разумно было бы сравнивать время релаксации системы по интересующей переменной с точностью измерения этой переменной каким-либо физическим методом. Очевидно, что состояние системы можно считать равновесным, если текущее значение переменной отличается от равновесного на величину, меньшую, чем ошибка, с которой это свойство измеряется. А релаксационный процесс можно считать закончившимся, если наблюдаемое свойство системы остается неизменным в течение времени, сопоставимого со временем релаксации по этой переменной. Так как в системе одновременно могут протекать несколько процессов, при рассмотрении условий достижения равновесия надо сопоставлять времена релаксации по разным переменным. Очень часто неравновесная в целом система оказывается равновесной по отношению к процессам с малыми временами релаксации, и их термодинамическое описание оказывается вполне корректным.

Пример

Процессы с очень большими временами релаксации являются кинетически заторможенными и могут не приниматься во внимание при построении термодинамической модели системы. Ограничения, на основании которых из рассмотрения исключаются некоторые из принципиально возможных, но не происходящих, процессов, следует обязательно оговаривать заранее при постановке задачи, так как в этом случае имеют дело не с полным, а с *условным* (или ограниченным) равновесием.

Постулат о равновесии не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц – меньше 10^{18} .

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если термодинамическая система А находится в тепловом равновесии с термодинамической системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с термодинамической системой С, то термодинамические системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Второй постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемой *температурой*. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон – это постулат о существовании температуры. Транзитивностью обладает не только тепловое, но и любое другое равновесие (механическое, диффузионное и т.п), но в термодинамике постулируется только термическое равновесие, а выравнивание всех остальных интенсивных переменных на контрольной поверхности является следствием этого постулата и второго закона термодинамики.

Третий постулат:

При заданных внешних переменных энергия равновесной системы является монотонной функцией её температуры.

Каждый из законов термодинамики имеет несколько эквивалентных формулировок. Мы будем рассматривать те из них, в которых определяются основные термодинамические функции:

1-й закон:

Существует функция состояния термодинамической системы, называемая энергией. Эта функция имеет следующие свойства: при процессах, происходящих в закрытых системах, сумма тепла Q , поглощенного системой из окружающей среды, и работы A , произведенной над системой, равна возрастанию энергии U системы.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{дифференциальная форма})$$

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{интегральная форма})$$

Энергия является величиной неопределенной, так как включает произвольную аддитивную константу. Но это не приводит к практическим неудобствам, так как любое соотношение между энергией и другими величинами, измеримыми в опыте, всегда содержит только величину изменения энергии, независимую от аддитивной константы. Первый закон термодинамики можно рассматривать как одну из формулировок закона сохранения энергии. Современная формулировка 1-го закона термодинамики была предложена Гельмгольцем в 1847 г., но в скрытой форме она содержалась уже в работах Майера (1841 г.).

2-й закон:

Существует функция состояния термодинамической системы, называемая энтропией S и обладающая следующими свойствами:

$$\text{для самопроизвольного процесса } \frac{\delta Q}{T_{\max}} < dS,$$

$$\text{для несамопроизвольного процесса } \frac{\delta Q}{T_{\min}} > dS,$$

$$\text{для обратимого процесса } \frac{\delta Q}{T} = dS,$$

здесь δQ – количество теплоты, поглощенного из окружающей среды при бесконечно малом изменении состояния системы, T_{\max} , T_{\min} – наивысшее и наименьшее значение температуры в системе (в случае обратимого процесса температура одинакова во всех частях системы). Второй закон термодинамики и понятие энтропии были сформулированы в работах Клаузиуса (1850 г.). Абсолютная шкала температур (T) была введена Кельвином (1848 г.),

который в 1851 г. сформулировал 2-ой закон независимо от Клаузиуса. Но основы для формулировки второго закона были заложены еще раньше в работах Карно (1824 г.)

3-й закон термодинамики устанавливает единый для всех веществ уровень отсчета энтропии и определяет значение свойств веществ вблизи абсолютного нуля температуры.

С помощью законов термодинамики получается большое число соотношений между различными равновесными свойствами веществ, благодаря чему из общих положений можно получить конкретные численные результаты, используемые на практике

Из постулатов термодинамики следует, что при равновесии внутренние параметры термодинамической системы являются функциями внешних параметров и температуры. Например, если система содержит K компонентов, занимает объем V и имеет температуру T , то при равновесии любые термодинамические характеристики этой смеси, такие как количества и концентрации образовавшихся соединений, число фаз, давление, теплоемкость, коэффициент термического расширения и др. являются функциями не более, чем $(K+2)$ независимых переменных. Если же система закрыта, т.е. не может обмениваться веществом с окружением, то для описания ее свойств достаточно двух независимых переменных. Отсюда следует вывод о существовании **уравнения состояния** термодинамической системы, связывающего внутренние переменные с внешними переменными и с температурой или внутренней энергией. В общем случае уравнение состояния имеет вид:

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или в явном виде } a = \varphi(b, T) ,$$

где a – набор внутренних параметров, b – набор внешних параметров, T – температура. Если внутренним параметром является давление, а внешним – объем и количества компонентов n , то уравнение состояния

$$p = \varphi(V, n, T)$$

называют *термическим*. Если внутренним параметром является энергия, а внешним – объем и количества компонентов n , то уравнение состояния

$$U = \Psi(V, n, T)$$

называют *калорическим*.

Количество независимых уравнений состояния равняется *вариантности* системы, т.е. числу независимых переменных, достаточных для описания термодинамического состояния равновесной системы (оно на единицу больше числа внешних переменных).

В случае закрытой системы в отсутствии внешних полей и поверхностных эффектов число внешних переменных равно 1 (V), соответственно, количество уравнений состояния – 2. Если открытая система содержит K компонентов и может изменять объем, то число внешних переменных будет равно $K+1$, а число уравнений состояния – $K+2$.

Если известны уравнения состояния, то можно определить все термодинамические свойства такой системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описание. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно определить экспериментально.

Самое простое уравнение состояния имеет система, называемая *идеальным газом*:

$$pV = nRT ,$$

где n – количество вещества (в молях), R – универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} = 1.987 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} = 0.0821 \text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Для описания реальных газов, в которых частицы имеют конечные размеры и взаимодействуют друг с другом, используют более сложные уравнения состояния, одно из них – вириальное уравнение состояния:

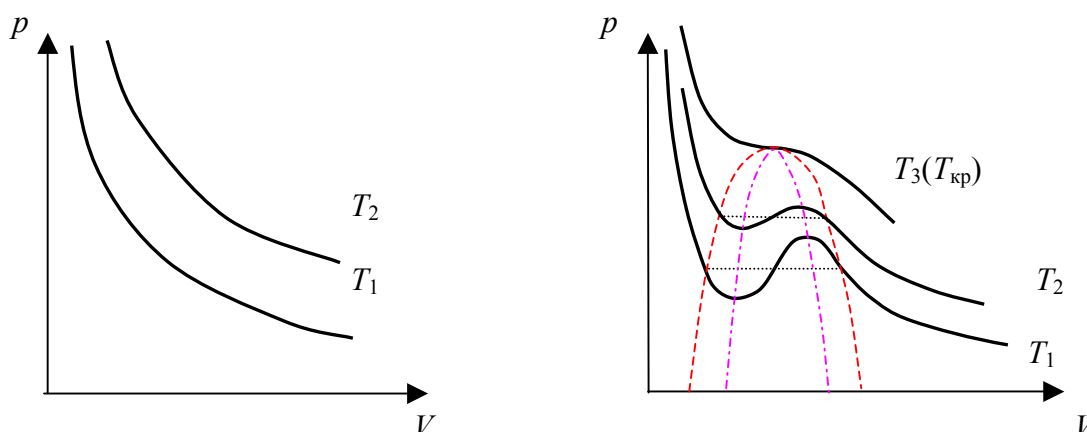
$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \text{ или } p = \frac{RT}{V} (1 + B_2' p + B_3' p^2 + \dots),$$

где B_i, B_i' – i -ые вириальные коэффициенты, зависящие от температуры.

Голландский ученый Ван-дер-Ваальс предложил уравнение, описывающее одновременно свойства и газа и жидкости:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

где величины a и b – индивидуальные постоянные газов. На рис. приведены изотермы идеального газа и флюида Ван-дер-Ваальса при нескольких температурах $T_1 < T_2 < T_3$.



Горизонтальные пунктирные отрезки соответствуют равновесному переходу «жидкость↔пар»; их проводят так, чтобы были равны площади между этими отрезками и соответствующими участками изотерм Ван-дер-Ваальса. Участки изотермы, расположенные левее и правее красной пунктирной линии, соответствуют устойчивым состояниям жидкости и газа Ван-дер-Ваальса. Участки, расположенные между красной и розовой пунктирными линиями, отвечают метастабильным состояниям системы; они могут быть реализованы при определенных условиях. Кривые внутри области, ограниченной розовой линией, описывают состояния, которые не реализуются в действительности. Красная кривая получила название *бинодали*, а розовая – *спинодали*. Температура, при которой исчезают различия между жидкостью и газом, называется *критической температурой*, а соответствующие ей значения p и V – *критическими давлением и объемом*. Координаты критической точки на изотерме можно найти, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_{\text{кр}}} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_{\text{кр}}} = 0 \end{cases}$$

Критические явления в настоящее время широко используются в химии, в частности, в химической и биохимической технологии. Так, сверхкритический диоксид углерода используют для разделения липидов и фосфолипидов, выделения в нефти фракций алканов, алкенов и аренов. Не так давно CO_2 в сверхкритическом состоянии стали применять при экстрагировании кофеина из зеленых зерен для получения кофе с пониженным содержанием кофеина.

Термическое уравнение состояния можно получить экспериментально, изучая, например, зависимость объема фазы от температуры и давления. При этом получают величины, называемые *термическими коэффициентами*:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V_0, \beta - \text{изотермический коэффициент сжимаемости,}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0, \alpha - \text{изобарный коэффициент расширения,}$$

V_0 – объём при $T = 0$ К

К термическим коэффициентам относится также частная производная

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma p, \text{ конденсированной фазы} - \text{изохорный коэффициент давления}$$

Последняя величина не может быть экспериментально определена для конденсированной фазы, так как нельзя нагреть тело, чтобы не изменился его объем или объем оболочки, в которую оно помещено. Коэффициент γ может быть рассчитан, так как термические коэффициенты взаимосвязаны. При независимых переменных V и T давление p :

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

При $p = \text{const}$

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

Откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \text{ или } \gamma = \frac{\alpha}{\beta p}$$

Если известны термические коэффициенты, то *уравнение состояния конденсированной фазы* можно получить, интегрируя дифференциальное уравнение

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

Однако полученный результат будет менее точным, чем данные прямого эксперимента.

