

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова
Химический факультет

Успенская И.А.

Конспект лекций по физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

Конспект лекции №1.

Основные понятия термодинамики. Уравнения состояния

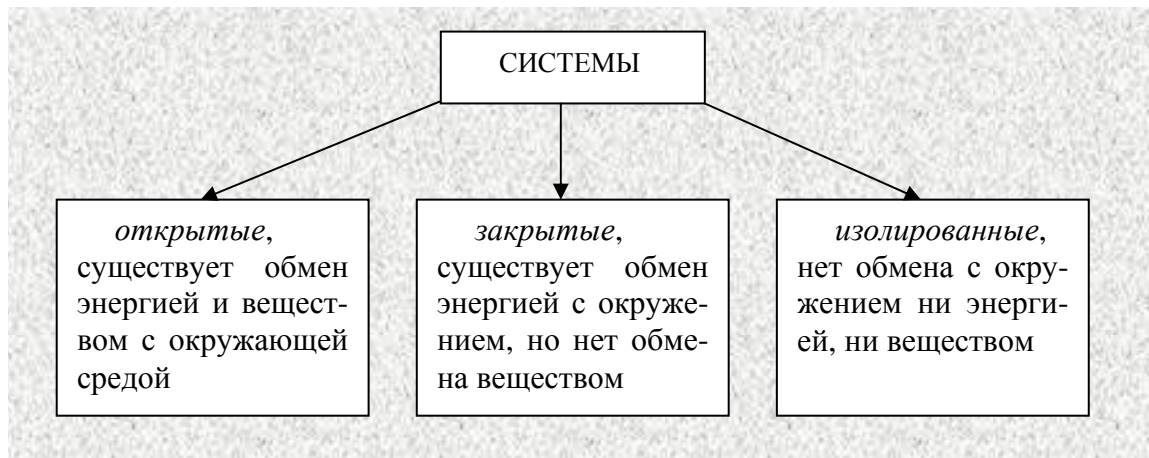
План

- 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 химической термодинамики
- 4) Термическое и калорическое уравнения состояния.

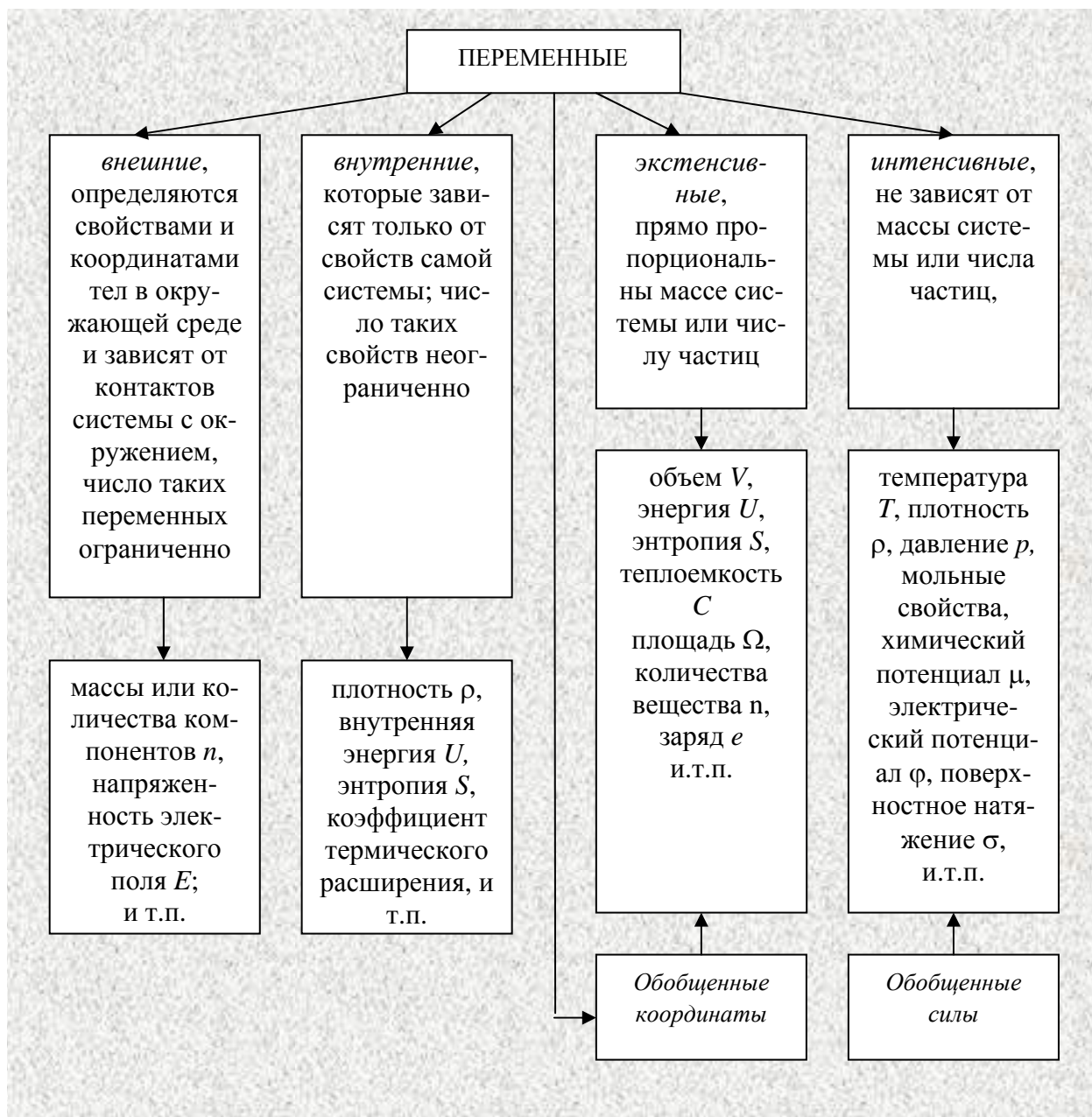
Основные понятия, используемые в химической термодинамике

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. **Химическая термодинамика** – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Объект изучения термодинамики – **термодинамическая система** – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые были выбраны в рамках используемой модели.



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**.



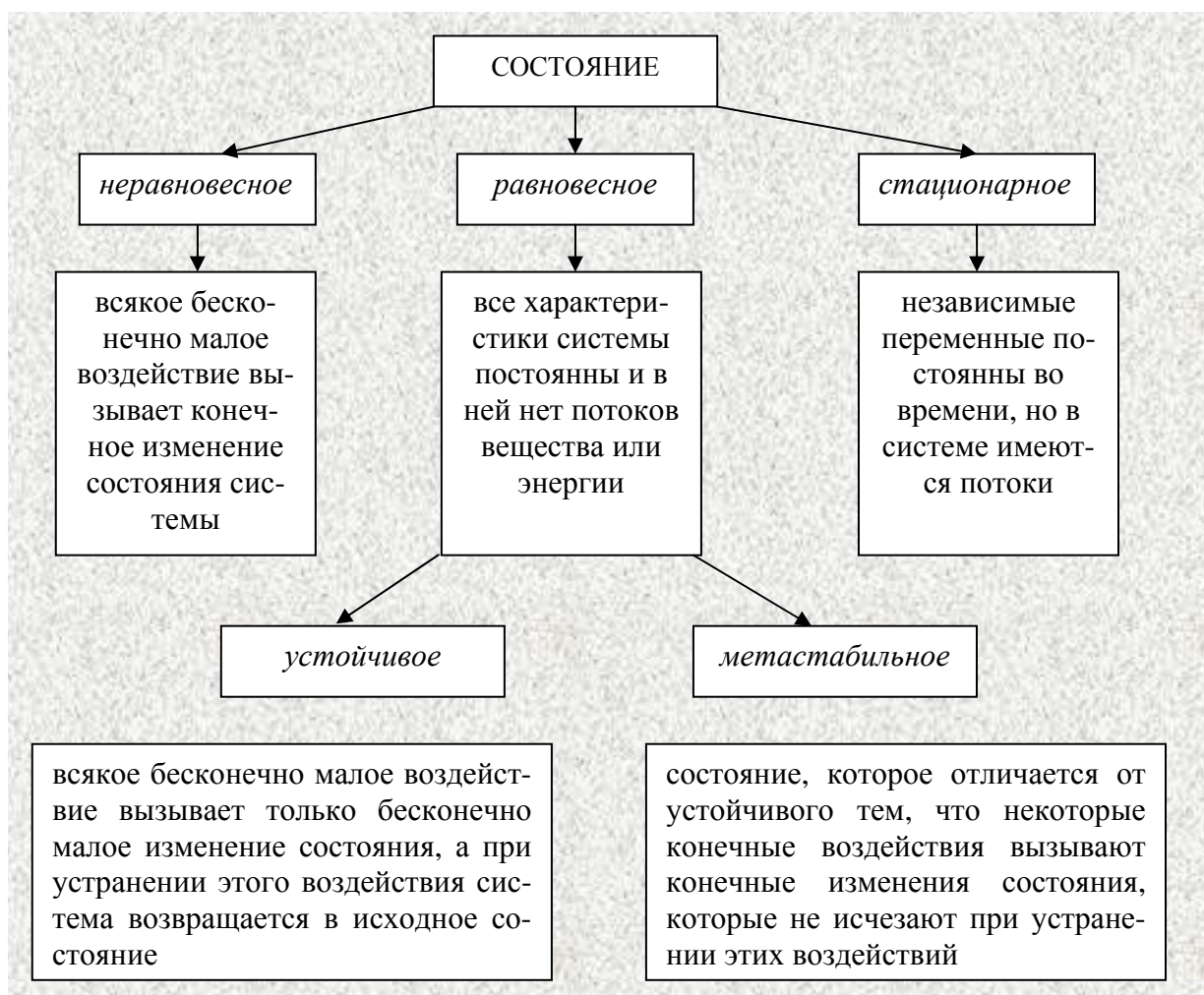
Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие *количественный состав* системы. В гомогенных однородных системах речь идет о химическом составе, а в гетерогенных – о химическом и фазовом составе. В закрытых системах состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между частями системы, в открытых – за счет переноса вещества через контрольную поверхность. Вещества (молекул, ионов, комплексов и т. п.), из которых состоит система, называют *составляющими*. Выбор составляющих системы может быть не единственным, однако необходимо, чтобы:

- с их помощью можно было описать любые возможные изменения в химическом составе каждой из частей системы;
- их количества удовлетворяли определенным требованиям, например условиям электронейтральности системы, материального баланса и т. п.

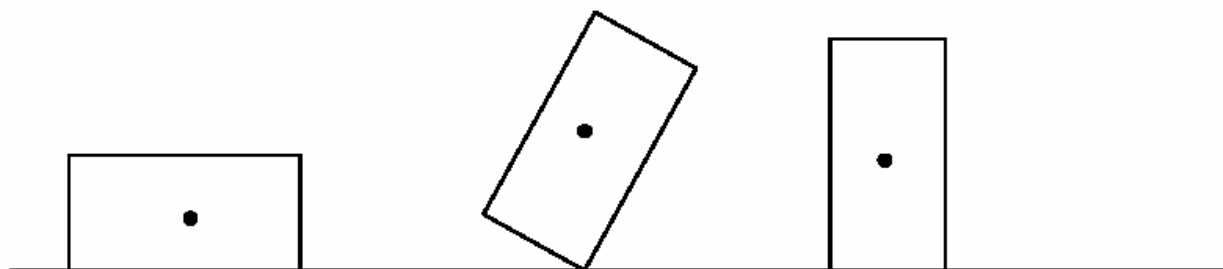
Составляющие и их количества могут изменяться при протекании химической реакции. Однако всегда можно выбрать некоторый минимальный набор веществ, достаточный для описания состава системы. Такие составляющие системы называют *независимыми составляющими*, или *компонентами*.

Обобщенные координаты – это величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. К ним относятся объем V , количество вещества n , заряд e , площадь Ω . Все обобщенные координаты – экстенсивные параметры.

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



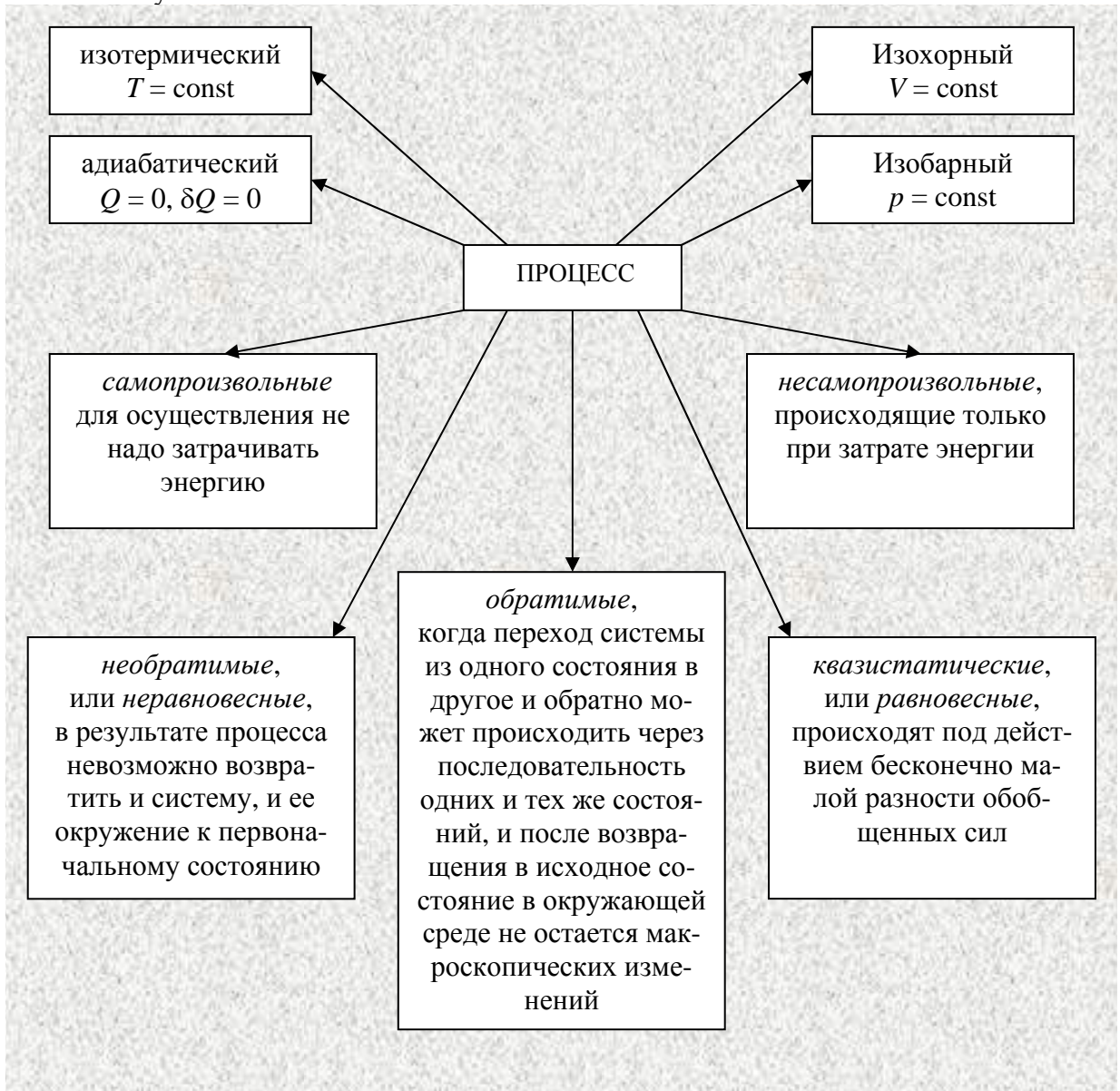
Для понимания различия понятий «стабильное», «нестабильное» и «метастабильное» равновесие уместно обратиться к механической аналогии (см. рис.)



(a) – стабильное равн-ие (b) – неустойчивое равн-ие, (c) – метастабильное равн-ие

Если состояние системы изменяется, то говорят, что в системе происходит термодинамический *процесс*. Все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях. 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 последовательность состояний

системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.



Термодинамические функции разделяют на:

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

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: $\oint df = 0$.

Постулаты термодинамики

Существует несколько способов аксиоматического построения термодинамики. В настоящем курсе лекций будем исходить из того, что выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе трех постулатов (исходных положений) и трех законов (начал).

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:

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

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации, он утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена. В классической равновесной термодинамике **вообще нет времени**. 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, состояние системы можно считать равновесным, если текущее значение переменной отличается от равновесного на величину, меньшую, чем ошибка, с которой эта переменная измеряется.

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

Если система *A* находится в тепловом равновесии с системой *B*, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой *C*, то системы *A* и *C* 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.

Третий постулат:

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

Уравнения состояния

Из постулатов термодинамики следует, что при равновесии внутренние переменные термодинамической системы являются функциями внешних переменных и температуры. Отсюда следует вывод о существовании **уравнения состояния** термодинамической системы, связывающего внутренние переменные с внешними переменными и температурой или внутренней энергией. В общем случае уравнение состояния имеет вид:

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или } f(a, b, T) = 0,$$

где a – совокупность внутренних параметров, b – совокупность внешних параметров, T – температура. Если внутренним параметром является давление, а внешним – объем, то уравнение состояния

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

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

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

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 отсутствие внешних полей и поверхностных эффектов число внешних переменных равно 1 (V), соответственно, число уравнений состояния равно 2. Если открытая система содержит K компонентов и может изменять объем, то число внешних переменных составляет $K + 1$, а число уравнений состояния равно $K + 2$.

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

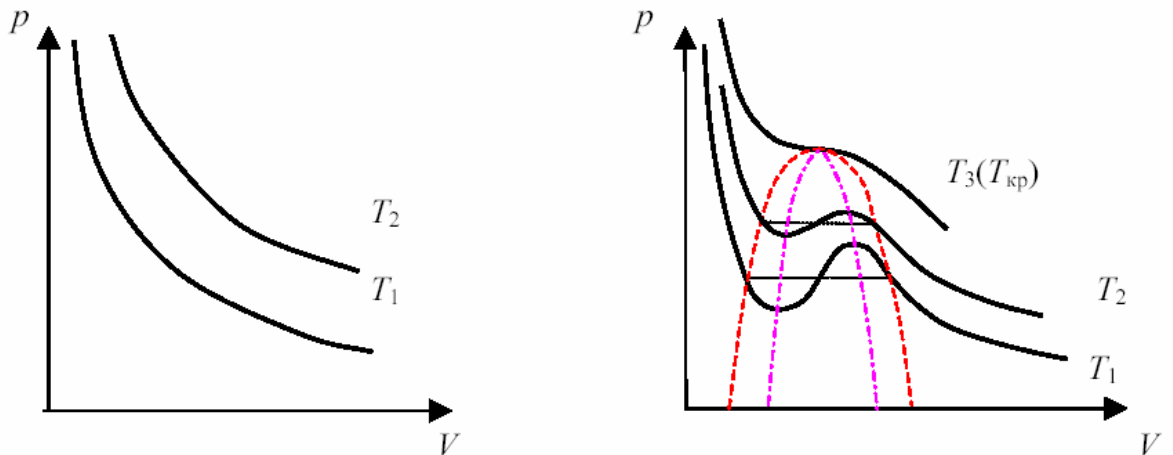
Самое простое уравнение состояния имеет идеальный газ – совокупность частиц точечного размера:

$$pV = nRT \quad \text{или} \quad pV_m = RT,$$

где где $V_m = V/n$ – мольный объем газа, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} = 1.987 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} = 0.082 \text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа. При высоких давлениях и низких температурах (особенно когда газ близок к конденсации) отклонения от идеального поведения становятся значительными.

Удобной мерой неидеальности является *фактор сжимаемости* $Z = pV_m/RT$, поскольку для идеального газа $Z = 1$ при любых условиях. При высоких давлениях для всех газов $Z > 1$, т. е. их труднее сжать, чем идеальный газ – преобладают силы межмолекулярного отталкивания. При низких давлениях для некоторых газов $Z < 1$ – преобладает межмолекулярное притяжение. При $p \rightarrow 0$ для всех газов $Z \rightarrow 1$, т. е. в этих условиях все газы ведут себя почти идеально.



Для описания реальных газов используют более сложные уравнения состояния, в которых межмолекулярные взаимодействия учитывают с помощью эмпирических параметров, индивидуальных для каждого газа. Наиболее известным уравнением, описывающим одновременно свойства и газа, и жидкости, является уравнение Ван-дер-Ваальса:

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

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:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0. \end{cases}$$

С высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью *вириального уравнения состояния* – бесконечного ряда по степеням обратного объема или давления:

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

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

где B_i, B_i' – i -ые вириальные коэффициенты, которые зависят от природы газа и от температуры. Первый вириальный коэффициент равен 1. Так как в большинстве случаев $B_2/V \gg B_3/V^2 \gg \dots$, при описании экспериментальных данных ограничиваются вторым вириальным коэффициентом. При низких температурах $B_2 < 0$, с ростом температуры его значение проходит через ноль, затем становится положительным, достигает максимума и далее очень медленно убывает. При высоких температурах B_2 и все последующие вириальные коэффициенты стремятся к нулю. Температура, при которой $B_2 = 0$, называется *температурой Бойля*. При этой температуре фактор сжимаемости реального газа близок к 1 при любых давлениях.

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

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

β – изотермический коэффициент сжимаемости,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0,$$

α – изобарный коэффициент расширения, V_0 – объем при $T = 0$ К.

К термическим коэффициентам относится также частная производная

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma p$$

γ – изохорный коэффициент давления.

Последнюю величину для конденсированной фазы нельзя измерить экспериментально, так как невозможно нагреть тело, чтобы не изменился его объем или объем оболочки,

в которую оно помещено. Коэффициент γ можно рассчитать, используя цепочечное соотношение

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta p}.$$

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

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

Уравнение состояния идеального газа и вириальное уравнение состояния реального газа можно вывести методами статистической термодинамики.