

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 система – между отдельными частями нет поверхности раздела.

Гетерогенная система – между частями есть поверхность раздела.

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

Компоненты - составляющие системы " в смысле химии".

Макроскопические термодинамические параметры - это термодинамические величины, характеризующие состояние системы.

Экстенсивный параметр (например, объём) пропорционален массе.

Интенсивные параметры (например, температура, давление) не зависят от массы.

Можно одновременно увеличить массу и объём системы в любое число раз, при этом температура и давление останутся постоянными.

Эмпирическая температура. Абсолютная температура. Газовый термометр.

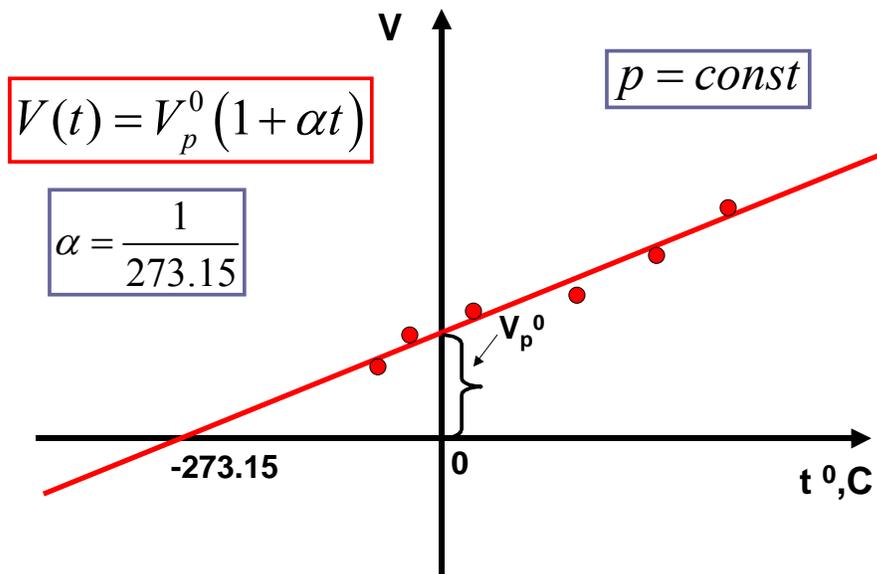


Рис. 1. Зависимость объема газа от температуры. Измерение температуры газовым термометром.

Экспериментальные исследования показали, что для разреженных газов зависимость объема от температуры 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 газа позволяют вычислить абсолютную температуру:

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

Термические уравнения состояния однокомпонентной системы.

Е. стр. 7-22., Э. стр. 43-51

$$V = f(p, T) \tag{1}$$

Дифференциальная форма термического уравнения состояния:

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

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

$$pV = RT \quad n = 1 \quad (3)$$

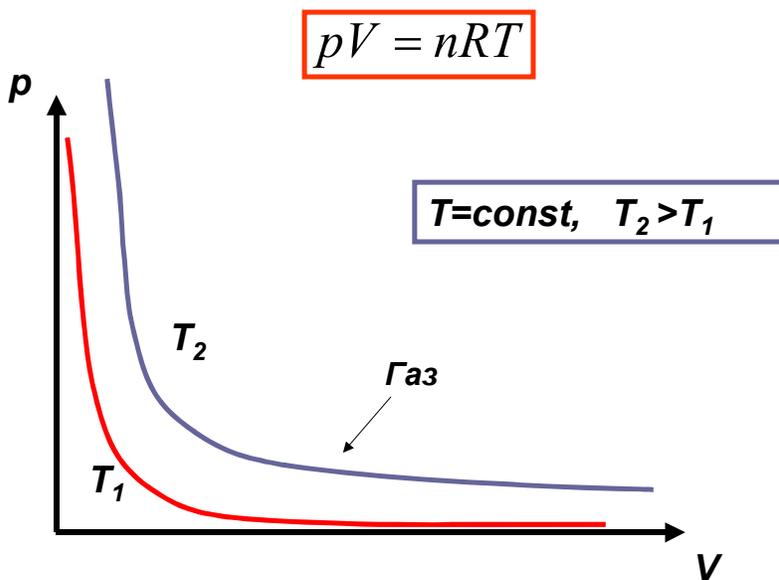


Рис.2. Изотермы идеального газа.

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

Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа.

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

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

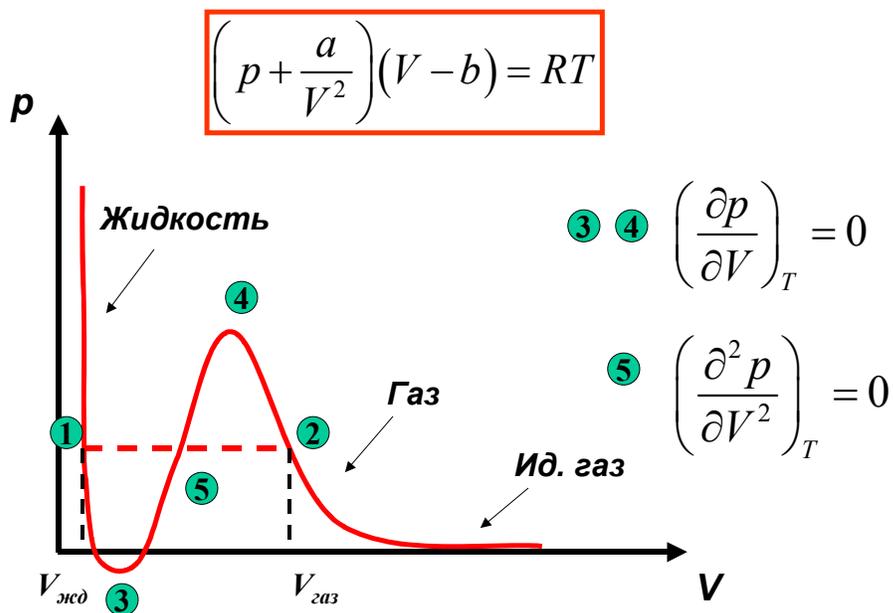


Рис.3. Изотерма для газа Ван-дер-Ваальса

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 ₂	1,3	0.039
C ₆ H ₆	18	1,154

Критическая точка в уравнении Ван-дер-Ваальса.

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 CO₂:

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

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

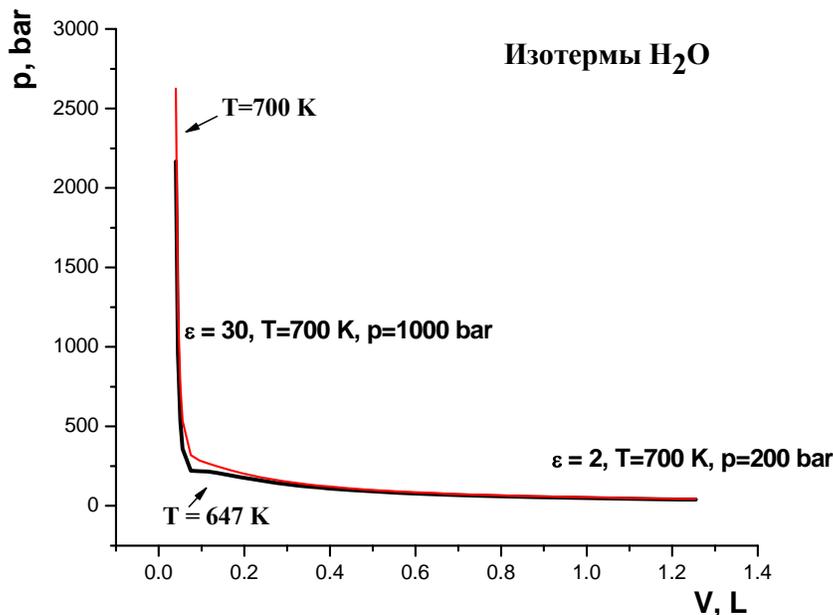
$$T_{кр} = \frac{8a}{27R \times b}; \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad V_{кр} = 3b \quad (8)$$

Приведенные давление, температура и объём - это

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

Свойства воды в закритическом состоянии.

Какими свойствами обладает H_2O при температурах выше критической? По плотности -это скорее газ. По вязкости - скорее жидкость. Вблизи критической точки наблюдается резкая зависимость объема (плотности) от давления. Кроме того, в этой области полярность фазы существенно меняется при изменении давления. При высоких давлениях «закритическая» вода проявляет свойства полярного растворителя (700К, 1000 бар, $\epsilon = 50$), при более низких - она становится неполярной (700К, 220 бар, $\epsilon = 2$) и начинает растворять органические вещества. Закритические фазы (H_2O , CO_2) используются во многих технологических процессах. Например, при экстракции кофеина из кофейных зерен.



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 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.

Тут удобно воспользоваться дифференциальной формой (2), т.е. задать производные

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

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	a_V, grad^{-1}	k, atm^{-1}
H ₂ O	$2 * 10^{-4}$	$45.6 * 10^{-6}$
C, алмаз	$0.03 * 10^{-4}$	$0.7 * 10^{-6}$

Cu	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$
----	---------------------	---------------------