Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов,
Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов

Физическая химия

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

ББК Г5я7
Ф50

Физическая химия : учебное пособие/Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 392, [3] с. : ил.

ISBN 978-5-7882-1367-5

Рассмотрены основы химической термодинамики и фазовые равновесия. Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

ISBN 978-5-7882-1367-5

© Булидорова Г.В.Галяметдинов Ю.Г.. Ярошевская Х.М., Барабанов В.П., 2012
© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\Delta_{пл}S^o$	Изменение энтропии при плавлении (при стандартных условиях)	
$S^o_{жидк}$, $S^o_{тверд}$	Абсолютная энтропия вещества в жидком и твердом состояниях (при стандартных условиях)	
$\Delta_{пл}H^o$	Теплота плавления (при стандартных условиях)	
μ_i^I	Химический потенциал компонента в одной из фаз гетерогенной системы (верхний индекс - номер фазы, а нижний – номер компонента системы)	
C_1^I	Концентрация компонента в одной из фаз гетерогенной системы (верхний индекс - номер фазы, а нижний – номер компонента системы)	
Ф	Число фаз гетерогенной системы	
n	Число внешних факторов, влияющих на равновесие системы	Раздел 2
q	Число дополнительных ограничений	
C	Число степеней свободы гетерогенной системы	Раздел 2
τ	Время	
$\Delta_{фп}V$	Изменение удельного объема системы при фазовом переходе	
$P_{фп}$	Давление фазового перехода	
$\alpha, \beta, \gamma\ldots$	Обозначение полиморфных модификаций вещества	
$T_{кип}$	Температура кипения	
$r_{кр}$	Критический (минимальный) радиус пузырька	
$P_{пара}$	Давление пара внутри пузырька	
$P_{внешн}$	Внешнее давление	
$P_{гидр}$	Гидростатическое давление столба жидкости	
$P_{кап}$	Капиллярное давление	
ρ	Плотность	
g	ускорение свободного падения	
h	Высота	
σ	Коэффициент поверхностного натяжения	
r	Радиус пузырька	

μ	магнитная проницаемость
β	Изотермический коэффициент сжимаемости
α	Изобарный коэффициент теплового расширения
d	Диаметр молекулы
l	Длина молекулы
S_{ij}	Параметр порядка
δ_{ij}	символ Кронекера
θ	Угол между выбранной осью молекулы и директором
N	мольная доля
m	моляльная концентрация
M	молярная концентрация
H	нормальная концентрация
$\Delta_{смеш}S$	Изменение энтропии при смешении двух жидкостей
$\Delta_{смеш}H$	Тепловой эффект смешения двух жидкостей
$\Delta_{смеш}G$	Изменение функции Гиббса при смешении двух жидкостей
$\Delta_{сольват}H$	Тепловой эффект сольватации
$\Delta_{раств}H$	Теплота растворения
$\Delta_{раств}U$	Изменение внутренней энергии при растворении
$\Delta_{структ}H$	Затраты энергии на разрушение исходных структур растворителя и растворяемого вещества
s	Коэффициент растворимости
k	константа Генри
a	коэффициент Сеченова
n	Число атомов в молекуле
Q	Энергия активации процесса растворения
ΔH_m	Интегральная теплота растворения
ΔH_S	Первая теплота растворения
ΔH_0	Полная теплота растворения
$\mu_A^{0,Ж}$	Химический потенциал чистого (стопроцентного) компонента А жидкой фазе
$\mu_A^{Ж}$	Химический потенциал компонента А в жидкой фазе
$\mu_A^{Г}$	Химический потенциал компонента А в газовой фазе

$\mu_A^{0,Г}$	Стандартное значение химического потенциала чистого вещества А в газовой фазе
$N_A^{Ж}$	Мольная доля компонента А в жидкой фазе
$N_A^{Г}$	Мольная доля компонента А в газовой фазе
$\tilde{P}^0_A$	Приведенное давление насыщенных паров чистого вещества А
$G_A^{0,Ж}$	Функция Гиббса чистого жидкого вещества А
$P_{общ}$	Общее давление газовой смеси
C^*	Условное число степеней свободы
P_A	Парциальное давление компонента А в газовой смеси
$C_{азеотр}$	Число степеней свободы в азеотропной точке
α	Коэффициент разделения
ΔV_A	Разность парциальных мольных объемов компонента А при переходе из жидкой фазы в газовую
$\Delta_{исп}H$	Теплота испарения
$G_{АБ}$	Функция Гиббса смеси компонентов А и Б
G_A	Функция Гиббса индивидуального компонента А
$G_П$	Функция Гиббса паровой фазы в многокомпонентной системе
$G_Ж$	Функция Гиббса жидкой фазы (раствора) в многокомпонентной системе
$G_{кристаллов}$	Функция Гиббса твердой фазы в многокомпонентной системе
$G_{расплава}$	Функция Гиббса жидкой фазы (расплава) в многокомпонентной системе
$m^П$	Количество пара (моль)
$m^Ж$	Количество жидкости (моль)
M	Молекулярная масса
α, β	Твердые растворы
$ж_е$	Жидкость (расплав) эвтектического состава
$ж_р$	Жидкость (расплав) перитектического состава
$m_{Кр}$	Количество кристаллов (моль)
$m_Ж$	Количество расплава (моль)
$S_A^{0,тв}$	энтропия чистого твердого вещества А при стандартном давлении
N	Нематическая фаза
I	Изотропный раствор

К	Криоскопическая постоянная
π	Осмотическое давление
Е	Эбулиоскопическая постоянная
g_A	Масса вещества А
i	Изотонический коэффициент
α	Степень диссоиации
n	Число ионов, на которые может распасться молекула
К	Коэффициент распределения

1 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика - точная наука, и в ней велика роль языка математики. Однако почти все затруднения, с которыми сталкиваются при изучении этой науки, возникают не из-за сложности математических преобразований - они довольно просты, а из недостаточного внимания к терминологии, выбору переменных и описываемой ими системы. Поэтому целесообразно с самого начала определить основные понятия.

1.1.1 Термодинамическая система. Компонент системы. Фаза

Объект изучения термодинамики называется термодинамической системой (или просто **системой**). Этим термином обозначают реально или мысленно отделенную от всего окружающего (от внешней среды) группу тел или отдельное тело. Выбор системы не связан с какими-либо условиями, но в каждом конкретном случае он должен быть обдуманным и обоснованным, а определение границ системы - точным.

Термодинамика рассматривает макроскопические свойства тел без учета их внутренней структуры и оперирует такими статистическими понятиями, как давление P или температура T. Объектами термодинамики являются только системы, состоящие из большого числа частиц (атомов, молекул) – так называемые **макроскопические системы,** поскольку свойства микросистем могут самопроизвольно меняться (это явление называют флуктуациями[1]). Минимальное число частиц в термодинамической системе - порядка 10^{18}.

Есть еще одно обязательное условие: система должна быть конечной, то есть иметь окружающую среду. Законы термодинамики не распространяются на вселенную в целом и на системы галактического масштаба, в которых необходимо учитывать дальнодействующие гравитационные силы.

Классификация термодинамических систем

Система может по-разному взаимодействовать с окружающей средой (рис. 1.1).

Если система обменивается с окружающей средой и энергией, и веществом, то она называется **открытой.**

Закрытая система отличается постоянством общей массы, то есть она не обменивается с окружающей средой веществом. Обмен

[1] *Флуктуация (fluctuatio, лат. — колебание) — случайное (вызванное тепловым движением частиц) отклонение физических величин от среднего значения.*

же энергией в форме теплоты, излучения, работы возможен.

Некоторые системы можно поместить в условия, которые исключают и обмен веществом, и какой-либо энергетический обмен с внешней средой. Это - **изолированные** системы. Внутри такой системы может происходить передача теплоты от более нагретой части к менее нагретой, взаимные превращения энергии, другие процессы; однако все они никак не связаны с внешним миром.



Рисунок 1.1 – Термодинамические системы

Необходимо понимать, что изолированная система - это идеализированное, воображаемое понятие. Такую систему невозможно исследовать экспериментально, поскольку для получения информации о ее состоянии нужно вводить в нее сигналы и получать обратно отклики на них, что противоречит определению изолированности. В реальном мире изолированных систем не существует. Любая реальная система взаимодействует с окружающей средой. Мы будем пользоваться этим понятием, помня о его идеализированном характере.

Приближенным примером изолированной системы может служить сосуд Дьюара[2] (рис. 1.2), использующийся для хранения сжиженных газов. Он представляет собой сосуд с двойными стенками, в пространстве между которыми создается глубокий вакуум, благодаря чему сводится к минимуму теплообмен с окружающей средой посредством конвекции. Однако передача тепла все равно происходит посредством излучения. Для уменьшения теплопроводности за счет излучения стенки сосуда Дьюара покрывают тонким слоем металла, отражающего излучение.

Разновидностью изолированной системы является **адиабатически изолированная** система, которая лишена только возможности теплообмена с внешней средой.

Совокупность всех гомогенных частей системы, имеющих одинаковый химический состав и одинаковые макроскопические свойства, называется **фазой**. Фазы отделяются друг от друга физическими поверхностями (поверхностями раздела фаз), при переходе через которые свойства резко меняются.

[2] *James Dewar*.

Фазы в большинстве случаев могут быть разделены чисто механическими операциями: фильтрованием, отстаиванием, сепарацией, декантацией и т.п. Фазы, состоящие из одного химически индивидуального вещества, называют **простыми (чистыми) фазами**; фазы, содержащие несколько различных веществ – **смешанными фазами**. Если система состоит из одной фазы, то она называется **гомогенной**. Многофазная система является **гетерогенной.**



Рисунок 1.2 – Сосуд Дьюара

Вещества, которые входят в состав системы и могут быть выделены из нее в чистом виде, называются **компонентами**, или составными частями системы. Если система состоит из одного вещества, она называется **однокомпонентной**. Если из нескольких – **многокомпонентной.** Если в системе протекает химическая реакция, то концентрация одних компонентов зависит от концентрации других. В этом случае указывают число **независимых компонентов.** Число независимых компонентов К подсчитывается как общее число компонентов *a* минус число химических реакций r и минус число дополнительных условий m, связывающих концентрации компонентов. Таким образом, число независимых компонентов К выражается формулой:

$$K = a - r - m, \qquad (1.1)$$

где *a* - число веществ в системе, r - число независимых химических реакций, m - число соотношений, связывающих концентрации веществ или составы фаз системы.

Например, если система состоит из смеси паров воды, кислорода и водорода, то всего веществ в системе три ($a = 3$), и протекает одна независимая реакция ($r = 1$):

$$2H_2O = 2H_2 + O_2.$$

(обратный процесс $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ не является независимым). Если такая система находится в состоянии равновесия, то концентрации веществ связаны друг с другом через константу равновесия.

Понятие константы равновесия будет рассматриваться нами в дальнейшем; чтобы не забегать вперед, представим такую ситуацию: пусть в начальный момент времени в системе присутствовала только вода. Если водород и кислород образуются только из воды в соответствии с реакцией, то на каждую молекулу кислорода образуется две молекулы водорода, и, следовательно, концентрации водорода и кислорода связаны друг с другом:

$[H_2] = 2\,[O_2]$,

то есть m = 1. Таким образом, в рассматриваемой системе число зависимых компонентов равно единице: К = 3 - 1- 1 = 1.

Если макроскопические свойства системы со временем самопроизвольно не изменяются, в системе отсутствуют стационарные потоки теплоты, вещества и др., а энергия системы минимальна, то такая система называется **равновесной.** Необходимо помнить, что внутри равновесной системы продолжаются микроскопические процессы: скорости движения молекул и их расположение изменяются.

Если на равновесную систему оказать бесконечно малое внешнее воздействие, то в системе произойдут некоторые изменения, которые будут также бесконечно малы. Если внешнее воздействие прекратить, то система вернется в прежнее состояние.

Состояние с неравномерным и изменяющимся во времени распределением температуры, давления и состава внутри фаз является **неравновесным.**



Рисунок 1.3 Классификация термодинамических систем

К неравновесным относится подавляющее большинство наноматериалов. У таких материалов флуктуации термодинамических характеристик могут быть очень значительными, соизмеримыми со средними значениями самих этих характеристик.

Примечание: «нано-» (от греческого nanos - «карлик») - одна из приставок системы СИ (10^{-9}). Нанообъектами называют те объекты, один из размеров которых находится в интервале от 1 до 100 нм (1нм = 10^{-9} м). Наноматериалами называют материалы, при создании которых использованы наночастицы или нанотехнологии, вследствие чего материал приобретает какие-либо уникальные свойства.

Согласно 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие типы наноматериалов: нанопористые структуры; наночастицы; нанотрубки и нановолокна; нанодисперсии (коллоиды); нанокристаллы и нанокластеры.

Причинами неравновесности наноматериалов являются:

- наноматериалы (вследствие малого размера наночастиц) имеют очень большую суммарную площадь поверхности раздела, и, соответственно, избыточную поверхностную энергию. Есть мнение, что для частиц размером более 10 нм приемлемы традиционные представления о величине поверхностной энергии, тогда как при диаметре менее 1 нм практически вся частица может приобретать свойства поверхностного слоя. Зависимость поверхностной энергии от размера частиц иллюстрирует изменение температур плавления частиц при понижении их размера (рис. 1.4).

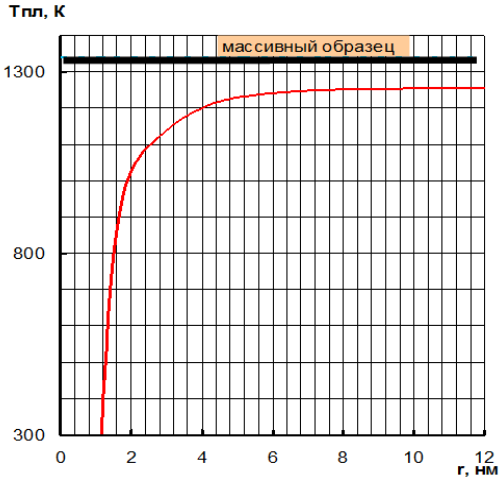


Рисунок 1.4 - Зависимость температуры плавления наночастиц золота от радиуса. Сплошная линия – температура плавления массивного образца золота

- в структуре наноматериалов часто встречаются неравновесные фазы, такие, как пересыщенные твердые растворы;
- наноматериалы характеризуются избыточной концентрацией дефектов кристаллического строения и наличием остаточных напряжений, связанных с особенностями условий получения нанообъектов.

В литературе можно найти также такую классификацию термодинамических систем: если в системе совершается только работа расширения, система называется **простой**. Если же в системе по-

мимо работы расширения совершаются другие виды работ, система называется **сложной.**

1.1.2 Термодинамические переменные (термодинамический параметр, термодинамическая функция)

Как уже говорилось, термодинамическая система состоит из большого числа частиц, каждая из которых имеет свои свойства и характеристики. Химическая термодинамика не рассматривает поведение каждой из этих частиц; она характеризует **состояние системы** в целом. Величины, которые количественно описывают термодинамическое состояние системы, называют **термодинамическими переменными**. Их разделяют на параметры (или независимые переменные) и функции.

Термодинамические **параметры** – это такие свойства системы, как химический состав, концентрации компонентов, масса, плотность, температура, давление и др. Как правило, параметры системы могут быть легко измерены экспериментально. В каждый момент времени состояние системы характеризуется определенным набором параметров, которые не зависят от предшествующей истории системы.

Параметры системы разделяются на экстенсивные (ёмкостные) и интенсивные.

- **Экстенсивные** зависят от размера, массы системы. К ним относятся, например, объем системы, масса системы, теплоемкость системы, внутренняя энергия системы и др.
- **Интенсивные** не зависят от размера системы, а определяются лишь специфической природой системы (давление, температура и др.).

Однако экстенсивное свойство станет интенсивным, если его отнести к единице количества вещества. Экстенсивные и интенсивные параметры вместе определяют состояние системы; они связаны друг с другом. Если изменяется один параметр, то одновременно будут происходить изменения и других свойств системы. Для полного описания системы достаточно бывает указать некоторое минимальное число термодинамических параметров.

Термодинамическими параметрами состояния называются те, изменение которых в каком-либо процессе не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Если изменение параметра зависит от пути процесса, такой параметр называют **параметром пути.** Рассмотрим такую аналогию: вы хотите переехать из пункта А в пункт Б (рис. 1.5). Можно выбрать разные маршруты; от этого будет зависеть расстояние, которое вы проедете, и время, которое придется провести в пути. А вот на сколько градусов севернее будет расположен ваш новый дом, зависит только от координат населенных пунктов А и Б.

Кроме термодинамических параметров для характеристики и описания термодинамических систем и процессов используются **термодинамические функции**. Обычно так называют неизмеримые на опыте величины, значение которых можно вычислить через независимые термодинамические переменные. К термодинамическим функциям относится, например, энтальпия H системы, вычисляемая как сумма внутренней энергии U и произведения давления P на объем V:

$$H = U + PV.$$

Если изменение термодинамической функции в каком-либо процессе не зависит от пути процесса, то такую функцию называют **функцией состояния.** На использовании функций состояния и параметров состояния основываются все расчеты в термодинамике.

Условимся о системе обозначений.



Рисунок 1.5- Путь из пункта А в пункт Б

Конечное изменение какой-либо термодинамической переменной x будем обозначать Δx.

$$\Delta x = x_2 - x_1,$$

где x_1 - значение переменной x в начале процесса, а x_2 - значение в конце.

В ряде случаев после символа Δ будем добавлять индекс, характеризующий процесс, в ходе которого произошло изменение переменной x, например, символом «r» (от reaction) будем обозначать изменение в ходе реакции:

$$\Delta_r x.$$

Если система после нескольких превращений возвращается в исходное состояние, и при этом все параметры состояния в конечной точке имеют те же значения, которые имелись в начальной точке процесса, то такой процесс называется **круговым** (или **циклом**), В результате кругового процесса изменение любого параметра состояния равно нулю.

$$\Delta x = 0,$$

Бесконечно малое изменение функции состояния (или параметра состояния) обладает свойствами полного дифференциала[3]. Поэтому

[3] *Существует теорема, согласно которой интеграл от полного дифференциала при интегрировании по замкнутому контуру равен нулю. Справедлива и обратная теорема - если круговой интеграл равен нулю, то подынтегральная величина является полным дифференциалом.*

бесконечно малое изменение параметра или функции состояния *x* будем обозначать dx. или ∂x (последнее – в частных производных). Для параметра состояния или функции состояния справедливы записи

$$\oint dx = 0.$$

$$\Delta x = \int_{x_1}^{x_2} dx.$$

Если некоторая термодинамическая величина y не является функцией состояния (или параметром состояния), то ее изменение зависит от пути процесса. К бесконечно малому изменению такой величины понятия о свойствах полного дифференциала неприменимы. В этом случае для обозначения бесконечно малых изменений будем использовать символ δ:

$$\delta y.$$

1.1.3 Термодинамические процессы

Изменение хотя бы одного из термодинамических параметров изменяет состояние системы, возникает **термодинамический процесс**. Если процесс сопровождается изменением химического состава системы, то такой процесс называют **реакцией**.

Если разница между начальным и конечным состоянием системы бесконечно мала, то такой процесс называют **инфинитезимальным.**

Термодинамические процессы можно характеризовать по различным признакам.

Если процесс протекает при постоянстве каких-либо параметров системы, то это отражается в его названии. Процесс называется:

- **изобарным** – при постоянстве давления, P = const;
- **изохорным** – при постоянстве объема, V = const;
- **изотермическим** – при постоянстве температуры, T = const;
- **изоэнтропийным** – при постоянстве энтропии, S = const;
- **адиабатическим** - при отсутствии теплообмена с окружающей средой, Q = 0.
- **изобарно-изотермическим** – при постоянстве давления и температуры, P,T = const, и т.д.

Процессы, протекающие с выделением тепла, называют **экзотермическими**; с поглощением – **эндотермическими.**

Различают **самопроизвольные** процессы и процессы, для протекания которых необходимо внешнее воздействие, т.е. **вынужденные.**

Кроме того, в химической термодинамике широко используют понятия равновесных (неравновесных) и обратимых (необратимых) процессов.

Равновесным называется такой процесс, в котором система проходит непрерывный ряд бесконечно близких термодинамических состояний, каждое из которых является равновесным. При равновесном процессе изменение термодинамических параметров происходит очень медленно, в пределе бесконечно медленно, только в этом случае все промежуточные состояния можно рассматривать как равновесные. Движущей силой равновесного процесса являются либо бесконечно малое внешнее воздействие, либо бесконечно малое различие интенсивных параметров внутри системы. Если снять это движущее воздействие, то процесс прекратится. Если изменить знак воздействия, то начнется обратный процесс. Таким образом, равновесному процессу присуща *двусторонность*.

Другая особенность равновесного процесса – отсутствие потерь энергии на преодоление трения, завихрений потоков в газах и жидкостях. Следовательно, работа, совершаемая системой против внешней среды в равновесном процессе, максимально возможная. Энергия же, рассеянная в виде теплоты, минимальна.

Неравновесный процесс происходит с конечной скоростью. Движущая сила неравновесного процесса - конечная разность в давлениях и температурах между системой и внешней средой или значительная неравномерность температурных, концентрационных или иных полей внутри системы. В этом случае исключение внешних воздействий не приводит к мгновенному прекращению процесса. Следовательно, неравновесный процесс является *односторонним*. Работа, совершаемая системой в этом процессе, меньше, чем в равновесном, так как часть энергии рассеивается, тратится на преодоление различного рода сопротивлений и превращается в теплоту.

Реальные процессы всегда происходят с конечной скоростью, поэтому не могут быть равновесными. Чем медленнее протекает реальный процесс в термодинамической системе, тем ближе он к равновесному, поэтому равновесные процессы называют **квазистатическими** или квазиравновесными. Термин «квазистатический процесс» предложен в 1909 К. Каратеодори[4].

Равновесный тепловой процесс называется **обратимым**, если его можно провести обратно к исходной точке, и при этом в телах, окружающих систему, не останется никаких изменений. Все реальные процессы **необратимы**. Обратимый процесс – понятие идеализированное, таких процессов в реальном мире не существует. Однако понятием обратимого процесса широко пользуются, и это оправдывается рядом соображений. Во-первых, работа в обратимом процессе максимальна, и умение вычислять эту максимальную работу имеет большое практическое значение. Например, сравнивая реальный процесс, использующийся в некоторой машине, с идеальным, можно оценивать эффективность этой машины и возможности ее усовер-

[4] *Constantin Caratheodory.*

шенствования. Во-вторых, выбирая границы системы так, чтобы не было больших перепадов температур, давлений и концентраций, реальный процесс (например, химическую реакцию) можно представить протекающим бесконечно медленно и обратимо. Это позволяет наиболее просто и однозначно рассчитать изменения термодинамических свойств системы.



Рисунок 1.6 – Классификация термодинамических процессов

1.2 ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Химическая реакция может протекать в объеме одной фазы (жидкой, твердой или газообразной), то есть быть гомогенной. Реакция может протекать на границе раздела фаз, то есть в гетерогенной области. Газ – значительно более простой объект по сравнению с жидкостью и твердым телом (и тем более двухфазными системами). Наука о реакциях в газовой фазе разработана наиболее полно. Эта наука базируется на хорошо развитой кинетической теории газового состояния.

Термин «газ» (от греческого "haos"[5]), предложенный Ван Гельмонтом (Jan Baptista van Helmont) в начале 17 в., замечательно отражает беспорядочный, хаотический характер движения частиц. Молекулы газа движутся свободно, независимо друг от друга. Расстояния между ними несравнимо больше размеров самих молекул. Взаимодействие молекул происходит лишь при непосредственном сближении и при столкновениях, то есть в очень малые промежутки времени. Так как силы взаимодействия между молекулами очень малы, ими при определенных условиях можно пренебречь.

Основные законы получены для так называемого идеального газа.

Идеальный газ - это теоретическая модель.

Основные свойства идеального газа:

- молекулы представляются в виде материальных точек, не имеющих формы, размеров, объема;
- молекулы находятся в хаотическом движении, на скорость которого влияет температура;
- молекулы движутся прямолинейно и равномерно, меняя направление только в результате столкновений между собой или со стенками сосуда, содержащего газ;
- столкновения молекул друг с другом или со стенками сосуда являются абсолютно упругими; движения молекул подчиняется законам классической механики;
- молекулы взаимодействуют между собой или со стенками сосуда **только** при столкновениях.

1.2.1 Параметры газа

С точки зрения кинетической теории параметры газа (температура, давление, теплопроводность и др.) рассматриваются как средний результат действия всех молекул газа.

Объем (V)

Газ занимает весь объем того сосуда, в котором находится.

Давление (P)

Давление – результат ударов молекул газа о стенки сосуда, в котором он находится. Скорость движения молекул, а, следовательно, и сила их ударов о стенки, определяется температурой газа.

---

[5] *Хаос – первичное, бесформенное, неупорядоченное состояние мира, которое положило начало всему, даже Небу и Земле. Древнегреческое слово "хаос" (χαος) происходит от "хайно" – "разверзаюсь". Это некое зияние, пустота, в которой все зарождается и куда все исчезает. В то же время хаос – смешанность, неупорядоченная смесь элементов. После образования мира хаос, как "великая бездна" – "хаема", продолжает пребывать в его основании.*

В системе СИ давление измеряется в паскалях. Единица названа в честь французского физика, математика, литератора и философа Блеза Паскаля[6].

$$[P] = 1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2.$$

Давление измеряют также в атмосферах и в миллиметрах ртутного столба:
1 атмосфера = 760 миллиметров ртутного столба = 101325 Па;
1 мм. рт. ст. (или 1 Тор) = 1/760 атм. = 133,3 Па.

Другие системы измерения давления:
1 бар = 105 Па.
В системе СГС размерность давления 1 дин/см^2 = 0,1 Па.

Температура (T)

С молекулярно-кинетической точки зрения температура равновесной системы характеризует интенсивность теплового движения молекул. **Абсолютная** температура (T) пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул вещества.

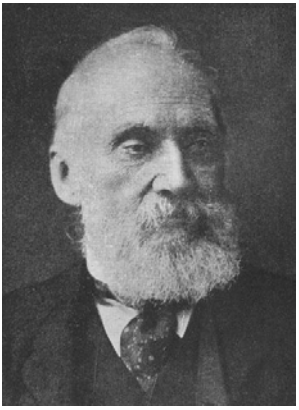


Рисунок 1.7 – Уильям Томсон (лорд Кельвин) (William Thomson, 1st Baron Kelvin)

Единица абсолютной температуры кельвин (К). Единица названа в честь английского физика У. Томсона, которому за его большие научные заслуги было пожаловано звание лорд Кельвин Ларгский из Айршира. Начало температурной шкалы (0 К) совпадает с абсолютным нулём. Один кельвин равен 1/273,16 термодинамической температуры тройной точки воды.

В быту и в технике используется температурная шкала Цельсия[7]. Температура t, отсчитанная по этой шкале (°C), связана с температурой T по шкале Кельвина соотношением:

$$t = T - 273{,}15.$$

Понятие температуры иногда называют **Нулевым началом термодинамики (**по предложению английского физика Р. Фаулера[8]). Условием равновесия двух систем (или частей одной системы) является равенство температур во всех точках. Более строго Нулевое начало термодинамики можно сформулировать так: если система А находится в равновесии с системами В и С, то системы В и С также находятся в тепловом равновесии между собой. При этом температуры систем А, В и С равны.

[6] *Blaise Pascal.*
[7] *Anders Celsius.*
[8] *Ralph Howard Fowler.*

1.2.2 Уравнение состояния идеального газа

Соотношение, связывающее между собой параметры газа – давление, температуру, объем – называется **уравнением состояния**.

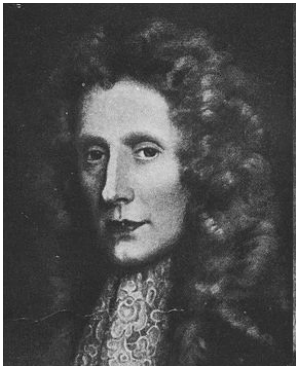


Рисунок 1.8 – Роберт Бойль (Robert Boyle)

Газы прозрачны, бесцветны и практически неощутимы, и поэтому само существование газов в течение многих веков ускользало от внимания людей. С большим трудом к ученым пришло понимание реальности и материальности газов, необходимости их изучения.

Долгое время исследователи считали все газы «воздухом». Например, Бойль (он первым придумал способ собирать газы в сосудах, вытесняя жидкость), назвал полученный им водород «горючим воздухом». Углекислый газ называли «лесным воздухом», кислород – «огненным воздухом». Только в семнадцатом веке Торричелли[9] и Паскаль доказали, что воздух обладает весом. И лишь к середине девятнадцатого века были установлены основные закономерности, которым подчиняются газы.



Рисунок 1.9 – Джон Дальтон (John Dalton)

Первый шаг в изучении связи между давлением, объемом и температурой газа сделал Бойль, показавший, что при постоянной температуре объем газа обратно пропорционален его давлению.

Шарль[10] и Гей-Люссак[11] связали объем газа с его температурой. Они обнаружили, что при постоянном давлении рост температуры приводит к увеличению объема газа, причем изменение объема будет прямо пропорциональным изменению температуры.

В 1801 г. Дальтон сформулировал закон «сложения парциальных давлений».

Парциальным давлением компонента газовой смеси называется то давление, которое будет оказывать этот газ, если из смеси удалить все остальные газы (при условии сохранения объема и температуры).

[9] *Evangelista Torricelli.*
[10] *Jacques Alexandre César Charles.*
[11] *Joseph Louis Gay-Lussac.*



Согласно закону Дальтона давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме их парциальных давлений.

Рисунок 1.10 – Амедео Авогадро (Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto)

В 1811 А.Авогадро выдвинул гипотезу, что равные объемы газов, находящиеся при одинаковых условиях, содержат одно и то же число молекул. Уже в те времена это число можно было оценить на основе кинетической теории газов. Число атомов (молекул) в одном моле газа при нормальных условиях (один моль идеального газа при нормальных условиях, занимает объем 22,4 л.) называют **числом Авогадро** N_A. В настоящее время принято значение $N_A = 6{,}0221367 \cdot 10^{23}$. Приближенно $N_A = 6 \cdot 10^{23}$.



В 1822 г. Каньяр де ля Тур[12] обнаружил исчезновение фазовых границ при превышении определенной температуры и открыл, таким образом, ***критическое состояние вещества***[13]. В 1834 г. Бенуа Поль Эмиль Клапейрон объединил законы Шарля и Бойля и сформулировал уравнение состояния идеальных газов

$$PV = BT,$$

Рисунок 1.11 – Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (Benois Paul Emile Clapeyron)

[12] *Charles Cagniard de Latour.*

[13] *Если любую кипящую жидкость (когда существует равновесие между жидкостью и паром) продолжать нагревать и увеличивать давление, то в какой-то момент плотности жидкости и пара становятся одинаковыми, а граница раздела между этими фазами исчезает. В этой критической точке вещество переходит в промежуточное состояние - становится не газом и не жидкостью. При температуре выше критической точки уже двух фаз не получится, хотя если этот однородный флюид сжимать, то его плотность будет меняться от газоподобного к жидкоподобному. При меньших температурах вода находится в докритическом состоянии, а при изменении давления её плотность меняется скачком: жидкость переходит в пар. Выше - в сверхкритическом, вещество однородно, а плотность меняется непрерывно.*

где коэффициент пропорциональности B зависит от массы газа. Уравнение было обобщено Д. И. Менделеевым для любой массы газа:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

где m – масса газа, M – молярная масса;

их отношение $\nu = \frac{m}{M}$ - число молей (количество) вещества

$$PV = \nu RT. \qquad (1.2)$$

Для одного моля

$$PV = RT. \qquad (1.3)$$

Эта форма записи носит имя уравнения (закона) **Менделеева — Клапейрона**.



Рисунок 1.12 – Д.И.Менделеев

Если все параметры уравнения выражены в единицах системы СИ, то входящая в уравнение **универсальная газовая постоянная** R равна 8,314 Дж/моль·град.

Ниже будет показано, что *универсальная газовая постоянная численно равна работе расширения одного моля идеального газа при нагревании его на один градус в изобарных условиях*.

Уравнение Менделеева — Клапейрона справедливо только для идеальных газов.

1.2.3 Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Молекулы реальных газов имеют форму, занимают определенный объем и способны взаимодействовать друг с другом на расстоянии (силами взаимодействия, которые увеличиваются с уменьшением расстояния между молекулами).

При атмосферном давлении и комнатной температуре уравнение Менделеева-Клайперона достаточно точно описывает свойства многих газов. Наиболее близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород. Чем меньше размер молекул газа, чем слабее взаимодействие между молекулами, чем больше расстояния между молекулами, тем меньше газ отличается от идеального. С повышением плотности размерами молекул и их взаимодействием уже нельзя пренебречь.

При определенных значениях давления и температуры газ переходит в жидкость (происходит конденсация газа). Это явление из уравнения состояния идеального газа никак не следует. Первая поправка b, внесенная в уравнение Менделеева-Клайперона, учитывала собственный объем молекул реального газа.

Фактически свободный объём, в котором могут двигаться молекулы реального газа, не равен V, а меньше (на объём, занимаемый самими молекулами b). Уравнение Дюпре (Dupre), 1864г.:


ОБЪ ОПЫТАХЪ
НАДЪ УПРУГОСТЬЮ ГАЗОВЪ.
Сообщеніе Д. И. Менделѣева
изъ Императорскаго Русскаго Техническаго Общества
21-го Января 1861 года.
С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
1861.

Рисунок 1.13 – Обложка статьи Менделеева

$$P(V-b)=RT.$$

В уравнении Гирна (Hirn), 1865г., было учтено межмолекулярное взаимодействие. Взаимное притяжение молекул было представлено как некое дополнительное давление – «внутреннее давление» π, которое суммируется с внешним давлением.

$$(P+\pi)(V-b)=RT.$$

Согласно представлениям Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами обратно пропорциональны квадрату объема, занимаемого газом. В настоящее время термин «**Ван-дер-ваальсовы силы**» обычно применяют к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей. **Уравнение Ван-дер-Ваальса** (1873):

$$(P+\frac{a^2}{V^2})(V-b)=RT, \qquad (1.4)$$

или для ν молей

$$(P+\frac{\nu^2a^2}{V^2})(V-\nu b)=\nu RT,$$

где a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, зависящие от природы газа, и не зависящие от температуры. Значения констант некоторых газов приведены в таблице.

Уравнение Ван-дер-Ваальса нашло широкое применение, поскольку оно вполне удовлетворительно описывает поведение многих веществ в широких интервалах температур и давлений, являясь при этом довольно простым. Плюсом его является то, что оно не является результатом эмпирического подбора уравнения зависимости P = f(T, V), а выведено на основе представлений о свойствах вещества.

На основе уравнения Ван-дер-Ваальса впоследствии было предложено множество других уравнений состояния, шесть из которых (содержащих до пяти эмпирических констант) предложил сам Ван-дер-Ваальс. Основной причиной недостаточной точности своего уравнения он считал ассоциацию молекул в газовой фазе, которую не удается описать без использования дополнительных постоянных.

Газ[14]	a	b
Азот	0,00277	0,001747
Аммиак	0,00831	0,001655
Вода	0,01089	0,001362
Водород	0,00487	0,001188
Водорода сульфид (сероводород)	0,00883	0,001914
Водорода хлорид	0,00731	0,001822
Гелий	0,000068	0,001058
Кислород	0,00271	0,001421
Углерода диоксид	0,00716	0,001905
Углерода монооксид	0,00296	0,001779
Хлор	0,01294	0,00251
Ацетилен	0,00875	0,002293
Ацетон	0,02774	0,004437
Бензол	0,03588	0,00515
Гексан	0,04928	0,00785
Гептан	0,0628	0,01185
Диметиловый эфир	0,02381	0,004369
Диэтиловый эфир	0,03464	0,006002
Метан	0,00449	0,00191
Октан	0,0744	0,01057
Пентан	0,03788	0,006516
Этан	0,01074	0,002848
Этанол	0,02395	0,03753
Этилацетат	0,04776	0,006303
Этилен	0,00891	0,002551

На рис. 1.14 приведен общий вид изотерм, вычисленных по уравнению Ван-дер-Ваальса. Кривые близки к реальным при температурах, выше критической (Tc). При более низких температурах (например, при 0,8Tc) при вычислении по уравнению Ван-дер-Ваальса получаются волнообразные кривые. Заштрихованные области соответствуют метастабильным состояниям - переохлажденному пару и перегретой жидкости. По правилу Максвелла расчетная кривая будет соответствовать экспериментальной равновесной изотерме, если вместо волнообразного участка провести горизонтальную прямую (таким образом, чтобы площади под прямой и над ней были одинаковы).

[14] http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa

Уравнение Ван-дер-Ваальса впервые дало возможность описать явление перехода газа в жидкость и критические явления. С этой точки зрения уравнение имеет преимущество даже перед более точными уравнениями в вириальной форме.

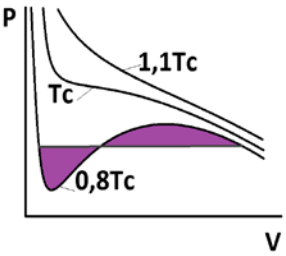


Рисунок 1.14 – Общий вид изотерм, вычисленных по уравнению Ван-дер-Ваальса

В **вириальном уравнении состояния** давление газа представлено в виде многочлена по степеням 1/V. Для одного моля

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

Коэффициенты многочлена (вириальные коэффициенты) являются функциями температуры и природы газа, но не зависят от плотности и давления. Первый вириальный коэффициент равен 1. Второй вириальный коэффициент обычно более важен, чем последующие. Важная особенность вириального уравнения состояния заключается в том, что каждый вириальный коэффициент можно выразить через силы межмолекулярного взаимодействия. Так, второй вириальный коэффициент отражает парные взаимодействия, третий – тройные и т.д.

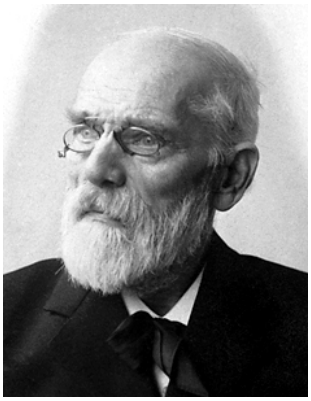


Рисунок 1.15 – Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (Yan Diderik van der Waals)

Существует около ста пятидесяти уравнений состояния, отличающихся числом постоянных, границами применимости и степенью точности. Выяснено, что ни одно из уравнений состояния, содержащих менее пяти констант, не является достаточно точным для описания реальных газов в широком диапазоне давлений и температур.

1.3 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1.3.1 Энергия. Внутренняя энергия

Окружающий нас материальный мир - это бесконечное множество самых разнообразных предметов и явлений, существующих независимо от сознания человека. Объективная реальность, которая отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них, в философии называется **материей** (от лат. materia — веще-

ство). Понятие материи в философии является фундаментальным. Материя вечна и бесконечна. Материя – не сплошная однородная масса, она существует в виде отдельных, самостоятельных «материальных образований», которые находятся во взаимосвязи. Материальные образования не обладают общими свойствами материи:, они не являются вечными, занимают конкретное место в пространстве и имеют определенные границы.

Атрибутами материи, всеобщими формами её существования являются движение, пространство и время. **Движение** – это способ существования материи (в применении к материи движение - это изменение). Не существует неподвижной, пребывающей в состоянии абсолютного покоя материи, равно как не может быть материи вне пространства и времени.

Различным видам материи соответствуют свои особые формы движения. Это, например, механическая форма движения, химическая форма движения (движение и изменение химических связей), биологическая (рост растений и живых организмов) и т.д. Каждая из этих форм включает в себя бесконечное множество видов движения. Формы движения взаимосвязаны и могут превращаться одна в другую; более простые формы входят в более сложные.

Мерой движения является **энергия**. Для количественной характеристики качественно разных форм движения и соответствующих им взаимодействий разграничивают механическую, внутреннюю, гравитационную, электромагнитную, ядерную и другие формы энергии.



Рисунок 1.16 – Джеймс Прескотт Джоуль (James Prescott Joule)

Энергия (от греческого energeia - действие, деятельность) как физическое понятие появилось в 1620г. в работе Кеплера[15]. В механике термин «энергия» закрепился в начале XIX века. Он был введен английским физиком Т.Юнгом[16], который понимал под энергией некую величину, пропорциональную механической работе. В 1852 г. в работе «Динамическая теория тепла» У.Томсон дал первое определение энергии: «Под энергией материальной системы в определенном состоянии мы понимаем измеренную в механических единицах работы сумму всех действий, которые производятся вне системы, когда она переходит из этого состояния любым способом в произвольно выбранное нулевое состояние». Позже Д.Джоуль определил, какую механическую работу необходимо затратить, чтобы

[15] *Johannes Kepler.*
[16] *Thomas Young.*

нагреть воду на один градус, установив тем самым первую энергетическую эквивалентность. Спустя еще некоторое время Максвелл дал определение энергии как способность системы совершать работу, и подчеркнул неразрывность понятий энергии и работы.

Понятие энергии, интуитивно кажущееся очевидным, на самом деле довольно сложное. Философское значение этого термина уточняется до сих пор. Физический энциклопедический словарь поясняет, что «энергия - общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи». Ключевым в этом определении является термин «взаимодействие». Без взаимодействия говорить об энергии попросту бессмысленно. О существовании у системы энергии можно судить только при некоторых действиях, изменениях, процессах. Другими словами, энергия определяет не свойства системы самой по себе, а только с точки зрения возможности этой системы воздействовать на другие, окружающие её системы. По сути дела, «энергия» - это понятие относительное, придуманное людьми для объяснения превращения форм движения материи одной в другую, для оценки процессов, которые удобно трактовать и охарактеризовывать как проявление энергии. Дело в том, что все формы движения превращаются друг в друга в строго определенных, всегда одних и тех же количественных соотношениях. Именно это обстоятельство и позволило ввести понятие энергии и закон ее сохранения.

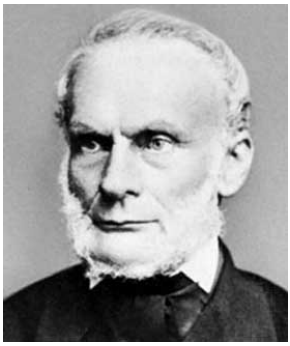


Рисунок 1.17 – Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (Rudolph Julius Emanuel Clausius)

Одним из важнейших понятий термодинамики является внутренняя энергия системы. Это понятие ввел Рудольф Клаузиус в 1850 г. Внутреннюю энергию принято обозначать символом U. С точки зрения молекулярно-кинетической теории **внутренняя энергия системы** понимается как сумма кинетической энергии движения всех частиц, составляющих систему (молекул, атомов, электронов…) и потенциальной энергии их взаимодействия. Кинетическая энергия поступательного движения молекул обусловлена тепловым хаотическим движением и поэтому непосредственно связана с температурой. Кинетическая составляющая внутренней энергии включает также энергию внутримолекулярного колебательного и вращательного движения атомов и атомных групп, энергию вращения электронов в атомах и др. Потенциальная составляющая внутренней энергии - это энергия взаимодействия электронов, атомных ядер, энергия связей между нуклонами атомных ядер, энергия кварков, образующих нуклон и т.д. В сумму внутренней энергии входят и другие составляющие, и,

по всей вероятности, далеко не все они известны в настоящее время.

Поскольку не представляется возможным определить, чему равна внутренняя энергия при абсолютном нуле (при T = 0 K), говорят не о полном значении внутренней энергии какой-нибудь системы, а лишь об изменениях ее в каких-либо процессах ΔU.

Внутренняя энергия системы зависит только от состояния системы в настоящий момент (и не зависит от того, каким путем система попала в настоящее состояние, то есть не зависит от пути) и потому является функцией состояния.

Отступление

Рассмотрим некоторую произвольную функцию двух переменных F(x, y). Полный дифференциал этой функции запишется как

$$F = Xdx + Ydy,$$

где X - *частная производная функции по переменной x при постоянном значении y*

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y,$$

Y - *частная производная функции по переменной y при постоянном значении x*

$$Y = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x.$$

Поскольку внутренняя энергия является функцией температуры и объема системы U = f(T, V), то полный дифференциал этой функции можно записать как

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \qquad (1.5)$$

При рассмотрении идеальных газов взаимодействием между молекулами пренебрегают, поэтому внутренняя энергия идеального газа $U_{И.Г.}$ равна сумме кинетических энергий всех его молекул и для одного моля может быть вычислена как произведение средней кинетической энергии движения молекул на их число (число Авогадро):

$$U_{И.Г.} = \sum_i \varepsilon_i = N_A \bar{\varepsilon},$$

где ε_i кинетическая энергия i-ой молекулы идеального газа, $\bar{\varepsilon}$ - средняя кинетическая энергия движения молекул.

Согласно **основному уравнению молекулярно-кинетической теории** средняя кинетическая энергия движения молекул равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_Б T,$$

где $k_Б$ – **постоянная Больцмана**, равная отношению газовой постоянной R к числу Авогадро:

$$k_Б = R / N_A .$$

С учетом последнего соотношения получим

$$U_{И.Г.} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} PV . \qquad (1.6)$$

Закон Джоуля: внутренняя энергия идеального газа является только функцией температуры (и не зависит от объема системы).

1.3.2 Передача энергии: теплота и работа

Существует много различных способов изменения энергии системы, но с термодинамической точки зрения все они делятся на две большие группы: если энергия изменяется в результате хаотического движения частиц, принято говорить, что происходит передача **теплоты**. Если энергия изменяется в результате согласованного и направленного движения частиц, то говорят, что совершается **работа**[17]. При протекании химических реакций самым часто встречающимся видом работы является работа расширения против сил внешнего давления. При протекании в системе электрического тока также совершается работа, поскольку движение электронов - согласованное и направленное. Увеличение площади поверхности раздела фаз связано с выделением молекул из глубины фазы на поверхность, то есть, с совершением работы против сил внутреннего давления. В системе может совершаться работа против сил гравитационного поля, против сил магнитного поля и другие виды работ.

Будем обозначать теплоту символом Q, а работу - W.

Работа и теплота не характеризуют состояние системы; у системы не существует запаса теплоты или работы. Q и W – характеристики процесса, и говорить о них можно, только рассматривая термодинамический процесс. В зависимости от условий протекания процесса передаваемая теплота и совершаемая в процессе работа могут быть различными.

Работа и теплота не являются функциями состояния.

В термодинамике действует следующее **правило знаков**:

- теплота считается положительной, если она подводится к системе из окружающей среды (эндотермический процесс) и отрицательной в противоположном случае (экзотермический процесс);
- работа считается положительной, если она совершается системой против внешних сил, и отрицательной, если работу совершает окружающая среда над системой.

[17] *Словосочетания «передача теплоты» и «совершение работы» используются для краткости. Точнее следовало бы говорить «передача энергии в форме теплоты» и «передача энергии в форме работы», поскольку не существует некоего объекта «теплота», который можно было бы передавать от системы к системе.*

1.3.3 Вычисление работы расширения идеального газа

При протекании химических реакций наиболее часто встречающимся видом работы является работа расширения. Если рассматривать реакцию, протекающую в идеальном газе, то работа расширения будет единственным возможным видом работы.

Рассмотрим, чему численно равна работа расширения.

Возьмем цилиндр с поршнем (рис.1.18). Площадь поперечного сечения цилиндра S, под поршнем находится один моль идеального газа, при температуре T и давлении P. Давление внутри и снаружи различно, поэтому снаружи на поршень действует сила F, против которой и совершается работа расширения. Рассмотрим случай, когда давление снаружи и изнутри различается на бесконечно малую величину. Тогда изменение положения поршня будет бесконечно малым (dh), и процесс можно считать протекающим в обратимых условиях. Совершаемая работа также будет бесконечно мала (δW).

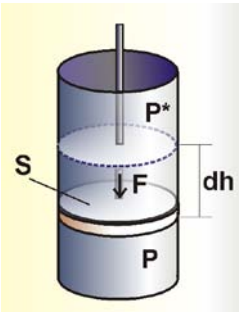


Рисунок 1.18 – Расширение идеального газа

Работа равна скалярному произведению силы на перемещение.

$$\delta W = Fdh\,. \qquad (1.7)$$

Выразим силу через давление:

$$F = PS$$

и подставим в формулу (1/7). Учтем, что произведение площади цилиндра на dh равно бесконечно малому изменению объема газа при его расширении dV.

$$\delta W = PSdh = PdV\,. \qquad (1.8)$$

Чтобы вычислить работу, совершаемую при расширении от состояния 1 (объема V_1) до состояния 2 (объема V_2), необходимо проинтегрировать:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV\,. \qquad (1.9)$$

1) Рассмотрим процесс, протекающий при постоянном давлении (P = const). Константу можно вынести из-под знака интеграла:

$$W = P\int_{V_1}^{V_2} dV\,,$$

$$W = P(V_2 - V_1) \qquad (1.10)$$

или

$$W = R(T_2 - T_1)\,. \qquad (1.11)$$

Если изменение температуры равно одному градусу, то $W = R$.

Таким образом,

универсальная газовая постоянная численно равна работе расширения одного моля идеального газа при нагревании на один градус в изобарных условиях.

Работа расширения в изобарном процессе максимальна.

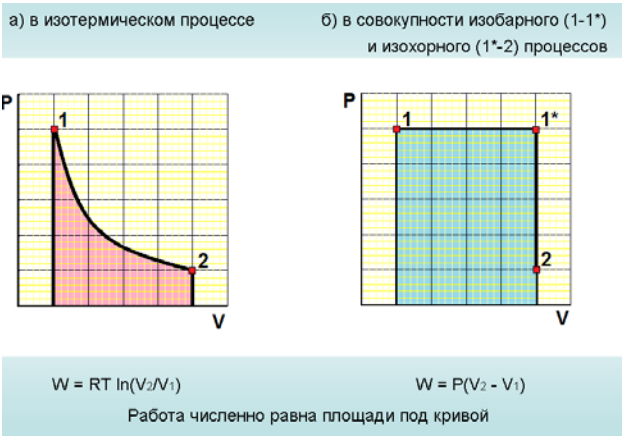


Рисунок 1.19– Работа расширения идеального газа при расширении от точки 1 до точки 2

2) Рассмотрим процесс, протекающий при постоянной температуре (T = const).

Воспользовавшись уравнением Менделеева-Клапейрона (1.3), выразим давление через объем $P = \frac{RT}{V}$ и подставим в (1.9):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV,$$

$$W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$W = RT(\ln V_2 - \ln V_1),$$

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \qquad (1.12)$$

или

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \qquad (1.13)$$

3) Если процесс протекает при постоянном объеме, то расширения не происходит, и работы расширения не совершается.

1.3.4 Изучение тепловых явлений. Вычисление количества теплоты. Теплоемкость

Еще в Древней Греции возникли две теории тепловых процессов. Первая теория рассматривала теплоту как некое особое вещество, способное проникать в любое тело («теплород»). Согласно второй, теплота рассматривалась как особое состояние материи. В эпоху Возрождения английский философ Роджер Бэкон[18] и немецкий астроном Иоганн Кеплер объясняли это состояние движением частичек тела. Это же понимание теплоты можно найти в работах Ньютона[19] и Бойля. Ревностным сторонником этой теории был Ломоносов[20]. Леонард Эйлер[21], победивший в конкурсе, объявленном Парижской академией наук на лучшую работу о природе теплоты, писал: «То, что теплота заключается в некотором движении малых частиц тела, теперь уже достаточно ясно». До современных представлений не хватало только названия «атом», и эта теория была общепризнанной примерно до середины XVIII в.

Как ни забавно, прогресс в изучении тепловых явлений вернул ученых к концепции теплорода. Она очень хорошо подходила к описанию полученных учеными калориметрических фактов. Сами термины «количество теплоты», «теплоемкость» (ёмкость тепла) и т. д. неразрывно связаны с представлениями о существовании теплорода. Сейчас мы используем эти понятия, вкладывая в них новый смысл. Теория теплорода господствовала до середины XIX в. и открытия закона сохранения энергии. Надо отметить, что наука о теплоте в целом развивалась медленнее и сложнее, чем классическая механика. Долгое время теплота и температура воспринималась как неизмеримые величины. Понятия «теплый, горячий, хо-

---

[18] *Roger Bacon*

[19] *Isaac Newton*

[20] *Ломоносовым в работе «Размышления о причине теплоты и холода» (1744 г) сформулировано одно из первых научных высказываний о кинетической природе тепловых явлений: «хотя в горячих телах большей частью на вид не заметно какого-либо движения, таковое все-таки очень часто обнаруживается по производимым действиям. Так, железо, нагретое почти до накаливания, кажется на глаз находящимся в покое; однако одни тела, придвинутые к нему, оно плавит, другие - превращает в пар; то есть, приводя частицы их в движение, оно тем самым показывает, что и в нем имеется движение какой-то материи. Ведь нельзя отрицать существование движений там, где его не видно: кто, в самом деле, будет отрицать, что когда через лес проносится сильный ветер, то листья и сучки дерев колышатся, хотя при рассматривании издали и не видно движения. Точно так же, как здесь вследствие расстояния, так и в теплых телах вследствие малости частиц движущейся материи движение ускользает от взора».*

[21] *Leonhard Euler.*

лодный» казались людям чем-то вроде «сладкий, горький, соленый».



Рисунок 1.20 – М.В.Ломоносов

Первые шаги в количественном изучении тепловых явлений можно отнести к XVII веку, когда были созданы термоскоп[22] Галилея (Galileo Galilei), термометры Герике (Otto von Guericke) и Ньютона. В XVIII веке были созданы термометры Фаренгейта (Daniel Gabriel Fahrenheit), Делиля (Joseph-Nicolas De l'Isle), Ломоносова, Реомюра (René Antoine de Réaumur) и Цельсия, которые отличались по конструкции, но имели общую особенность: это были термометры с двумя постоянными точками, как и те, что приняты в настоящее время. Например, в термометре Делиля в качестве рабочей жидкости использовалась ртуть. За ноль Делиль выбрал температуру кипения воды. Один градус равнялся такому изменению температуры, при котором объем ртути уменьшался на одну стотысячную. Шкала Делиля получила достаточно широкое распространение в России, ей почти сто лет пользовались многие российские ученые, в том числе Ломоносов.



Рисунок 1.21 – Джозеф Блек (Joseph Black)

С созданием термометров теплофизические опыты стали достаточно точными, но еще долгое время существовала большая путаница в таких понятиях, как теплота и температура, степень теплоты, количество теплоты, градус теплоты.

Различие между температурой и теплотой стало понятным после того, как Дж.Блэк[23] установил не только постоян-

[22] *Термоскопом называется достаточно малое тело, служащее для установления одинаковости или различия температур двух тел. Термоскоп Галилея – это маленький стеклянный шарик, припаянный к стеклянной трубке. Конец трубки опускали в воду. При нагревании или охлаждении шарика давление воздуха в нем изменялось, и соответственно менялся уровень воды в трубке. При помощи такого устройства можно было судить о степени нагретости тел, но шкалы у него еще не было.*

[23] *Открытия Блэка были, несомненно, самыми важными в XVIII веке в области физики тепловых явлений. Интересна и необычна их судьба. Блэк избегал популярности и не публиковал свои работы, а сообщал о результатах в лекциях и докладах. Его «Лекции об элементах химии» были опубликованы лишь после его смерти.*

ство точки плавления льда, но и постоянство температуры при плавлении, несмотря на непрерывный подвод тепла. На основании этих опытов Блек ввел понятие скрытой теплоты плавления, а позднее – и скрытой теплоты испарения.

Начала развиваться калориметрия.

В статье академика Санкт-Петербургской академии наук Георга Вольфганга Крафта «Различные опыты с теплом и холодом», опубликованной в 1751 г., решалась задача определения температуры смеси двух порций воды, взятых при разных температурах. Быстро выяснилось, что для того, чтобы нагреть равные массы различных жидкостей (например, ртути и воды), требуется неодинаковое количество тепла. Блек писал: «Ртуть имеет меньшую емкость для теплоты (если мне позволено применять это выражение), чем вода, меньшее количество теплоты необходимо для повышения температуры ртути на то же количество градусов». Так впервые появилось понятие «емкость для теплоты» (теплоемкость). В 1777 г. Лавуазье (Antoine Laurent de Lavoisier) и Лаплас (Pierre-Simon Laplace) при помощи ледяного калориметра определили удельные теплоемкости различных тел.

Теплоемкостью системы называется отношение количества теплоты, подведенной к системе, к повышению температуры, которое при этом происходит. Необходимо оговорить, что в момент подвода теплоты в системе не протекают химические реакции или физические процессы – агрегатные переходы, растворение и др.

Теплоемкость изменяется с ростом температуры, поэтому различают истинную и среднюю теплоемкости. **Средней теплоемкостью** C в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение

$$\overline{C} = \frac{Q}{\Delta T}, \qquad (1.14)$$

где Q – количество теплоты, подведенное к системе, ΔT - вызванное этой теплотой изменение температуры. **Истинная теплоемкость** C – это величина, к которой стремится значение средней теплоемкости при стремлении температурного интервала ΔT к нулю.

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} C,$$

то есть

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \qquad (1.15)$$

Истинная и средняя теплоемкости связаны между собой. Поскольку из (1.15) $\delta Q = CdT$, следовательно,

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT, \qquad (1.16)$$

И значит,

$$\overline{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT . \qquad (1.17)$$

Средняя теплоемкость численно равна высоте прямоугольника, площадь которого равна площади криволинейной трапеции (рис.1.22).

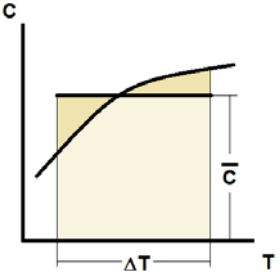


Рисунок 1.22 – Связь средней и истинной теплоемкости

Теплоемкость вещества относят к количеству вещества. Теплоемкость одного килограмма вещества называют **удельной**, одного моля – мольной или **молярной**. В термодинамических расчетах, как правило, пользуются мольными величинами.

Внутренняя энергия 1 моля идеального газа равна 3/2 RT (уравнение 1.6). Если повысить температуру идеального газа на 1 градус, то внутренняя энергия изменится на величину

$$\Delta U_{И.Г.} = \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} R .$$

Таким образом, для идеального газа теплоемкость равна 3/2 R. На практике это соотношение хорошо подтверждается для одноатомных газов (гелий, неон, аргон). Но для двухатомных газов, таких, как кислород, водород, азот, экспериментальные данные дают иной результат. Для сложных молекул необходимо учитывать не только поступательное движение, но и колебательное, а также вращательное движение атомов в молекуле. Показано, что для двухатомных молекул, в тех случаях, когда можно пренебречь колебательной энергией, теплоемкость равна 5/2 R.

Теплоемкость зависит от условий, при которых протекает нагревание (рис.1.23).

Чаще всего на практике используют теплоемкости, относящиеся к изохорному (C_V – изохорная теплоемкость, или теплоемкость при постоянном объеме) и изобарному (C_P – изобарная теплоемкость, или теплоемкость при постоянном давлении) процессам. Для твердых и жидких тел разница между C_V и C_P незначительна, для газов она должна быть учтена.

При изохорном процессе вся подведенная теплота расходуется на повышение внутренней энергии тела. При изобарном процессе часть теплоты расходуется на работу против внешнего давления W, поэтому изобарная теплоемкость всегда выше изохорной.

Вспомним, что при нагревании 1 моля газа на 1 градус при постоянном давлении работа численно равна газовой постоянной. Следовательно, для идеального газа

$$C_P = C_V + R \qquad (1.18)$$

(**формула Майера**). Майер проводил опыты со «сжатием воздуха», из которых вычислил, что одна калория эквивалентна работе по поднятию одного килограмма на 0,365 м. В расчетах Майер использовал уравнение состояния идеальных газов и вычислил разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме. Поэтому уравнение (1.18) носит его имя.

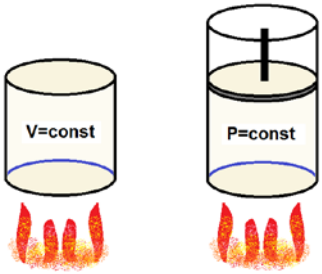


Рисунок 1.23 – Связь изохорной и изобарной теплоемкостей

Для реальных газов разность C_P - C_V больше R, и чем выше давление газа, тем больше это различие.

Для твердых веществ разность C_P - C_V меньше R, и при понижении температуры эта разность стремится к нулю.

Отношение

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \qquad (1.19)$$

называется показателем адиабаты и широко используется. Например, уравнение адиабаты записывают как

$$PV^{\gamma} = \text{const}. \qquad (1.20)$$

Теплоемкости C_P и C_V – величины экстенсивные. Поэтому теплоемкость (а также внутренняя энергия и объем) гомогенной системы, состоящей из нескольких веществ, аддитивно складывается из **парциальных мольных теплоемкостей** компонентов.Значения парциальных мольных теплоемкостей в общем случае зависят от состава смеси и несколько отличаются от значений мольных теплоемкостей чистых веществ. Приближенно теплоемкость смеси можно рассчитать как



Рисунок 1.24 – Юлиус Роберт фон Майер (Julius Robert von Mayer)

$$C = \sum_i N_i C_i ,$$

где C_i – мольная теплоемкость компонента смеси, N_i – мольная доля данного компонента (отношение числа молей данного вещества к общему числу молей всех веществ в системе).

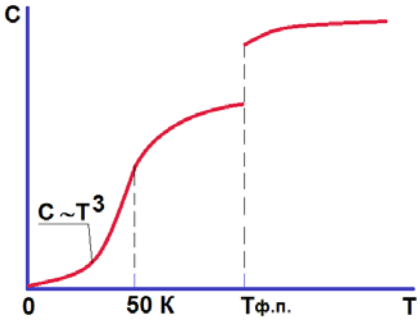


Рисунок 1.25 – Общий (примерный) вид зависимости теплоемкости вещества от температуры

$$N_i = \frac{\nu_i}{\sum_i \nu_i}, \qquad (1.21)$$

где ν_I – число молей данного вещества.

Для приближенного вычисления теплоемкостей существует ряд эмпирических правил.

Правило **Дюлонга**[24] **и Пти**[25]: атомная теплоемкость кристаллических простых веществ одинакова и примерно равна 3 R. Это правило особенно хорошо выполняется для металлов и гораздо хуже – для тел, отличающихся особой твердостью, например, алмаза.

Правило **Неймана**[26]**-Коппа**[27]: молекулярная теплоемкость сложных твердых веществ равна сумме атомных теплоемкостей входящих в вещество элементов. Эта закономерность может быть обоснована, если предположить, что каждый атом в соединении имеет ту же теплоемкость, что и в свободном состоянии, что не совсем верно.

Другие полуэмпирические методы расчета теплоемкости органических соединений основываются на предположении, что определенные молекулярные группы (–OH, CH–, $–CH_2$, $–CH_3$ и т.д.), входящие в состав более сложных молекул, дают строго определенный вклад в общую теплоемкость.

При приближении температуры к абсолютному нулю теплоемкость правильного кристалла чистого вещества также стремится к нулевому значению. С ростом температуры теплоемкость в общем случае увеличивается. Исключение составляют одноатомные газы, для которых теплоемкость с ростом температуры практически не меняется и составляет 3/2 R. Возрастание теплоемкости тем сильнее, чем легче осуществляются вращательные и колебательные виды движения в молекуле и чем сложнее сама молекула. Влияние температуры на теплоемкость неодинаково в разных интервалах температур. Общий вид зависимость теплоемкости от температуры приведен на рис. 1.26. Разрыв на графике при $T_{ф.п.}$ соответствует фазовому переходу. При температуре, близкой нулю теплоемкость

[24] *Pierre Louis Dulong.*
[25] *Alexis-Thérèse Petit.*
[26] *Franz-Ernst Neumann.*
[27] *Hermann Franz Moritz Kopp.*

меняется пропорционально T^3, далее – по более сложной зависимости.

1. Зависимость теплоемкости от температуры в области, близкой к абсолютному нулю (от 0 до 50 К), хорошо описывается **уравнением Дебая**:

$$C_V = 3R\frac{12\pi^4}{15}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = aT^3, \qquad (1.22)$$

где θ - характеристическая температура вещества.

$$\theta = \frac{h\nu_m}{k_Б}, \qquad (1.23)$$

$k_Б$ – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, ν_m – предельная частота колебаний атомов кристаллической решетки, характерная для данного вещества.

2. Для твердых тел при температуре выше 50 К и до комнатных температур пригодно **уравнение Эйнштейна**:

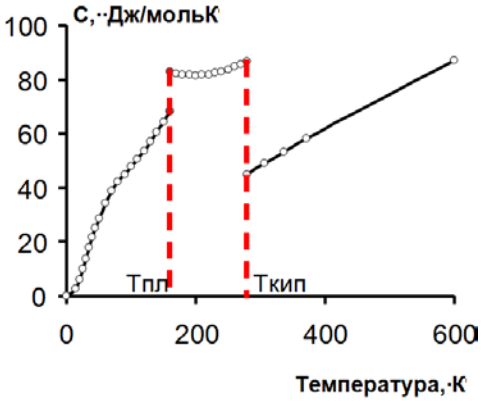


Рисунок 1.26 – Теплоемкость оксида этилена

$$C_V = \frac{3R(\theta/T^2)e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}}-1\right)^2}. \qquad (1.24)$$

Здесь θ включает собственную частоту колебаний молекулы ν_0:

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k_Б}. \qquad (1.25)$$

3. В области от комнатных температур до примерно 1500 К (интервал, наиболее важный для химической технологии) зависимость теплоемкости от температуры выражается степенными рядами вида

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \qquad (1.26)$$

или

$$C_p = a + bT + c'/T^2 + d'/T^3, \qquad (1.27)$$

где a, b, c, c′, d, d′ – эмпирические коэффициенты, определенные из опыта и приводимые в справочнике (в расчетах с достаточной степенью точности можно ограничиться коэффициентами a, b, c, c′).

Групповые вклады в мольную теплоемкость, (при 25 ^{O}C, Дж/моль·град)[28]

Группа	C_p^s	C_p^l	C_p^s / R (на атом)	C_p^l / R (на атом)
-CH_3	30,88	36,82	3,85	4,60
-CH_2-	25,31	31,88	4,23	5,06
-CH-	15,56	20,92	3,89	5,23
-C-	6,15	7,36	3,10	3,68
=CH_2	22,59	21,76	3,77	3,64
=CH-	18,62	21,34	4,64	5,36
-CH_2- (в пятичленном кольце)	19,87	26,36	3,31	4,39
-CH_2- (в шестичленном)	17,95	26,36	2,97	4,31
=CH- (ароматическая)	15,40	22,18	3,85	5,56
=C- (ароматическая)	8,54	12,13	4,27	6,07
-O-	16,82	35,56	8,41	<17,78
-S-	24,02	44,77	9,92	22,38
-Cl	27,03	-39,75	13,51	19,87
-Br	26,28	-	13,14	-
-I	22,34	-	11,17	-
-OH	16,95	44,77	4,23	11,21
-SH	46,69	52,30	11,63	13,05
-NH_2	20,92	-	3,47	-
-NH	14,23	-31,80	3,56	7,95
>N-	17,07	-43,93	8,54	21,97
-NO_2	41,84	-	6,99	-
-CO-	23,01	52,72	5,77	13,18
-COO-	-46,02	64,85	7,66	10,79
-COOH	-50,21	98,74	6,28	12,34
-CONH-	(37-54)	-89,96	4,68-6,82	11,21
-SO_2-	-50,21	-	8,37	-
-SN	-25,10	-	6,28	-
	85,52	-	6,28	-
	78,66	123,01	3,93	5,65

В настоящее время уравнения типа (1.26) чаще применяют для органических веществ, уравнения типа (1.27) – для неорганических. Поскольку уравнения (1.26) и (1.27) – эмпирические и справедливые только для определенного интервала температур, то нельзя рассматривать коэффициент a как теплоемкость при T = 0K. Зная теплоемкость, можно по уравнению (1.16) определить коли-

[28] *Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров М.: Химия, 1976.*

чество теплоты, необходимое для нагревания некоторого количества вещества от температуры T_1 до температуры T_2. В зависимости от условий нагревания используют C_P или C_V. Если температурный интервал невелик, то зависимостью теплоемкости от температуры можно пренебречь, тогда

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C dT = \nu C \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C(T_2 - T_1), \qquad (1.28)$$

где ν - количество вещества.

Если необходимо учесть зависимость теплоемкости от температуры, то выписывают из справочника коэффициенты зависимости C = f(T), например:

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C dT = \nu \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT;$$

$$Q = \nu \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]. \qquad (1.29)$$

Теплоемкость жидкостей слабо зависит от температуры и зависимостью этой достаточно часто пренебрегают.

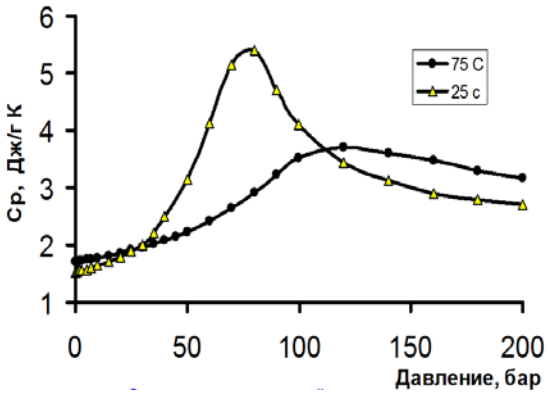


Рисунок 1.27 – Влияние давления на теплоемкость этилена

Теплоемкость реальных газов зависит как от температуры, так и от давления газа, причем зависимость теплоемкости от давления проявляется тем сильнее, чем выше давление газа, и наиболее сильно проявляется вблизи кривой насыщения, особенно в области критической точки (рис.1.27). Если изменение давления невелико (несколько атмосфер), влиянием его на теплоемкость можно пренебречь.

1.3.5 Первый закон термодинамики

Существование некоторой связи между работой и теплотой было очевидно еще в древности: нагревание тел при трении не могло ускользнуть от внимания естествоиспытателей. Однако количественно охарактеризовать эту связь было непростой задачей.