

ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика

Термодинамика представляет собой научную дисциплину, которая изучает:

- 1) переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;
- 2) энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, их зависимость от условия протекания процессов;
- 3) возможность, направление и пределы протекания самопроизвольного (т.е. без затраты энергии извне) течения сами процессов в заданных условиях.

Термодинамика базируется на нескольких постулатах, называемых законами (принципами) термодинамики. Наибольшее значение имеют первый и второй законы термодинамики.

Обычно принято различать *общую* (или *физическую*) термодинамику, *техническую* термодинамику и *химическую* термодинамику.

В общей термодинамике излагаются теоретические основы термодинамики и их приложение преимущественно к физическим явлениям (свойства твердых, жидких и газообразных тел, электрические и магнитные явления, излучение и т.д.).

В технической термодинамике рассматриваются приложения основных законов термодинамики к процессам взаимного превращения теплоты и работы; главной ее целью является разработка теории тепловых двигателей для их рационального проектирования и совершенствования.

В химической термодинамике изучается применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям.

В ней рассматриваются главным образом следующие вопросы:

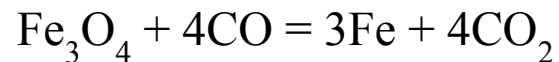
1. Составление тепловых балансов процессов, включая тепловые эффекты физических изменений и химических процессов.
2. Расчеты фазовых равновесий.
3. Расчеты химических равновесий.

Знание законов, которым подчиняются химические и физические равновесия, позволяет решать многие важнейшие задачи, встречающиеся в научно-исследовательской работе и производственной практике.

К ним относятся:

1. Определение условий, при которых данный процесс становится возможным.
2. Установление устойчивости изучаемого вещества или системы в тех или иных условиях.
3. Выбор оптимального режима процесса (температуры, давления, концентрации реагентов).
4. Выяснение, каким путем можно уменьшить или даже избежать образования нежелательных веществ, т.е. подавить или устранить побочные реакции, и т.д.

Например, восстановление оксида железа в доменном процессе можно представить суммарным уравнением



Отходящие газы содержат много оксида углерода. Причиной неполноты восстановления считалось недостаточное время соприкосновения угля с рудой, поэтому стали строить высокие печи, однако результаты оказались отрицательными. Позднее термодинамическим расчетом было установлено, что эта реакция в условиях доменной печи не идет до конца и значительное содержание оксида углерода неизбежно.

Другой пример – процесс перехода графита в алмаз. В конце XIX века были предприняты безуспешные попытки получения искусственного алмаза из графита. Однако, после того как удалось определить термодинамические свойства графита и алмаза, выяснилось, что попытки получения алмаза были сделаны в условиях, в которых более устойчивой модификацией является графит.

Основные понятия и определения

Термодинамической системой (или просто системой) называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии, и отделенных физическими границами раздела или мысленно от других тел, которые образуют *внешнюю среду*.

В зависимости от связи системы со средой различают несколько видов систем.

Система называется *изолированной*, если она не обменивается веществом и энергией с окружающей средой, объем системы постоянный.

Система называется *замкнутой*, если для нее возможен обмен энергией со средой, но невозможен обмен веществом.

Если указанные ограничения отсутствуют, т.е. возможен обмен веществом и энергией, то система является *открытой*.

Иногда выделяют *биологические* системы, которые имеют оболочки, но обмениваются с внешней средой веществом и энергией.

Гомогенной называется такая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих различные части системы, а термодинамические свойства одинаковы во всем объеме.

Гомогенная система может быть **однородной** или **неоднородной**.

В **однородной** системе состав, температура, давление и все другие свойства во всех точках объема одинаковы.

В **неоднородной** системе свойства непрерывно меняются от точки к точке – например, если нагревать металлический стержень с одной стороны, температура будет изменяться вдоль стержня.

С течением времени при отсутствии внешних воздействий свойства выравниваются и система становится однородной.

Если система состоит из нескольких частей с различными свойствами и отделенных друг от друга физическими поверхностями, то она называется **гетерогенной**.

Совокупность всех гомогенных частей системы с одинаковым составом и свойствами и отграниченных от других частей некоторыми поверхностями раздела, называют *фазой*.

Например, система, состоящая из жидкой воды и льда, имеет две фазы – жидкая вода и лед, независимо от того находится ли лед в виде одного или нескольких кусков. Любая гомогенная система представляет собой одну фазу, гетерогенная же система состоит из двух или большего числа фаз.

Совокупность физических и химических свойств системы характеризуют ее состояние.

Различают свойства *экстенсивные*, количественно пропорциональные массе (вес, объем, общая энергия, общая теплоемкость и т.п.), и свойства *интенсивные*, численно независимые от массы (температура, давление, концентрация, удельные и мольные величины).

Поскольку интенсивные величины не зависят от количества вещества и одинаковы для всей системы и для любой ее конечной части, то состояние системы характеризуют совокупностью ее интенсивных свойств, которые называются *термодинамическими параметрами состояния* (температура, давление, концентрация и др.).

В качестве параметра состояния используется также объем, который является экстенсивной величиной. Но если вместо общего брать мольный или удельный объем, то он уже не будет зависеть от массы системы.

Равновесным называют такое состояние системы, которое может сохраняться неизменным сколь угодно долго, если внешние условия не изменяются.

Любое изменение одного или нескольких параметров состояния называют процессом. Так как термодинамические параметры характеризуют лишь данное ее состояние и никак не связаны с предшествующими, то при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода (процесса), а определяется лишь начальным (1) и конечным (2) ее состояниями.

Величины X , изменение которых ΔX в любом процессе зависит лишь от исходного и конечного состояний системы, называются *функциями состояния*:

$$\Delta X = X_2 - X_1.$$

Все функции состояния являются однозначными, непрерывными и конечными.

Если система, выйдя из некоторого начального состояния, после ряда изменений снова возвращается в это же состояние, т.е. совершает **круговой процесс (цикл)**, то в конце цикла она имеет те же свойства, что и в исходном состоянии.

Свойства, определяющие состояние системы, связаны друг с другом и изменение одного из них влечет изменение других. Эта взаимосвязь выражается определенной функциональной зависимостью термодинамических параметров, которая называется уравнением состояния:

$$f(p, V, T, c, \dots) = 0.$$

Примером уравнения состояния может служить уравнение Менделеева – Клапейрона для идеальных газов:

$$pV = nRT.$$

Для реальных систем известны лишь эмпирические или полуэмпирические уравнения, в основном для газов, которые справедливы для определенного интервала температур и давлений.

Работа A , совершаемая системой, обусловлена взаимодействием между системой и окружающей средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе. Величина работы определяется суммой произведений действующих на систему сил на соответствующий путь. Если единственной действующей на систему силой является внешнее давление, то работа элементарного процесса $\delta A = -pdV$, а для конечного процесса

$$A = - \int_1^2 pdV$$

где индексы 1 и 2 обозначают начальное и конечное состояния системы.

В соответствии с рекомендациями *положительной* ($A > 0$) считается работа, которую производят внешние силы над системой. Если работа производится системой, то такая работа считается *отрицательной* ($A < 0$). Заметим, что в большинстве учебников по физической химии до настоящего времени используется противоположная система знаков (работа системы $A > 0$, работа над системой $A < 0$).

Выделение или поглощение теплоты Q системой является результатом нарушения термического равновесия между системой и внешней средой.

Теплота, подводимая к системе, считается *положительной* (*эндотермический процесс*), а отдаваемая системой – *отрицательной* (*экзотермический процесс*). Эта термодинамическая система знаков отличается от термохимической, которая использовалась раньше, а иногда используется и теперь.

Внутренняя энергия системы U характеризует общий запас всех видов энергии – энергию поступательного и вращательного движения молекул, колебательного движения атомов в молекулах, энергию ядер и электронов, энергию межмолекулярных взаимодействий и т.д., за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

Обратимые и необратимые процессы

Если на равновесную систему оказать какое-либо бесконечно малое внешнее воздействие, то в системе произойдут бесконечно малые изменения, приводящие ее в новое состояние равновесия. При таких непрерывных воздействиях в системе будет протекать равновесный процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд состояний, бесконечно близких к равновесным.

Характерными особенностями равновесного процесса являются:

1. Двухсторонность, так как направление процесса определяется бесконечно малым воздействием на систему.
2. Отсутствие каких-либо потерь – при этом система совершает *максимальную работу*.
3. Равенство сил, действующих на систему и противодействующих со стороны системы, или точнее, бесконечно малая их разность.
4. Равенство температур (точнее, бесконечно малая их разность) системы и внешней среды, если система не изолирована адиабатной оболочкой.
5. Бесконечно большая длительность процесса для любого конечного изменения состояния системы из-за бесконечно малой скорости процесса.

Процесс является неравновесным, когда он протекает вследствие конечного воздействия на равновесную систему. Однажды возникнув, он будет проходить в системе до тех пор, пока в ней вновь не наступит новое положение равновесия, т.е. он является односторонним, а вследствие конечной его скорости и наличия потерь *работа неравновесного процесса меньше работы равновесного процесса*, протекающего между теми же начальным и конечным состояниями.

Таким образом, система, совершившая равновесный процесс, может вернуться в исходное положение, пройдя в обратном направлении те же равновесные состояния, что и в прямом процессе. Это свойство равновесного процесса называется его *обратимостью*. **Обратимым** называется процесс, при котором система может вернуться в первоначальное состояние без каких-либо изменений как в самой системе, так и во внешней среде.

Примерами практически обратимых процессов могут служить агрегатные превращения веществ (испарение и конденсация, плавление и кристаллизация и т. п.) при соответствующих температурах, кристаллизация из насыщенных растворов.

Если же в результате протекания процесса в прямом и обратном направлениях в окружающей среде или в самой системе останутся какие-либо изменения, то процесс называется **необратимым**. Причиной необратимости процессов является их неравновесность.

В реальных условиях в подавляющем большинстве случаев протекают необратимые процессы, так как они идут с конечной скоростью при конечных разностях между силами, действующими на систему и им противодействующими, и сопровождаются неустранимыми потерями (трение, теплопередача и т.д.). Однако, использование в термодинамике понятия об обратимых процессах является целесообразным по ряду соображений.

Во-первых, любой реальный процесс всегда можно представить протекающим в условиях, сколь угодно близких к условиям протекания обратимого процесса, т.е. обратимый процесс можно рассматривать как предельный случай реального процесса. Этим же объясняется использование таких понятий как изолированная система, идеальный газ и т.п.

Во-вторых, сравнивая любой реальный процесс с обратимым, можно в каждом конкретном случае установить возможность повышения эффективности процесса.

В-третьих, только при обратимом процессе термодинамические параметры приобретают однозначность и становятся возможными термодинамические расчеты, определяющие изменения различных свойств системы в обратимом процессе. Найденные изменения в силу независимости изменения свойств системы от пути процесса будут совпадать с изменениями свойств в необратимом процессе при совпадении исходного и конечного состояний.