

ТЕРМОДИНАМИКА ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Термодинамические потенциалы идеальных газов

Как уже отмечалось, в идеальном газе отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия, а уравнением состояния является уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = nRT, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, представляющая собой работу расширения газа при повышении температуры на 1 К, n – число молей газа.

Так как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления, а является лишь функцией температуры, то получим для внутренней энергии при любой температуре T :

$$U_T = U_0 + c_V (T - T_0). \quad (2)$$

Энтальпия идеального газа, как и внутренняя энергия, также зависит только от температуры. Так как, по определению, $H = U + pV$, а для 1 моля газа $pV = RT$ и $(c_p - c_V) = R$, то

$$H = U_0 + c_p (T - T_0). \quad (3)$$

Изохорный и изобарный потенциалы идеального газа при постоянной температуре для одного моля идеального газа при $T = \text{const}$

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V}dV, \quad (4)$$

откуда после интегрирования получаем

$$F = F(T) - RT \ln V. \quad (5)$$

Для изобарного потенциала

$$dG = Vdp = \frac{RT}{p}dp, \quad (6)$$

откуда

$$G = G(T) + RT \ln p. \quad (7)$$

Реальные газы. Летучесть

Уравнения для термодинамических потенциалов реальных газов можно получить на основании уравнений состояния. Однако в действительности не имеем уравнения состояния реального газа, которое описывало бы связь между параметрами состояния при любых условиях.

Единственным теоретически обоснованным уравнением для реальных газов является уравнение со вторым вириальным коэффициентом

$$pV = RT(1 + B/V), \quad (9)$$

где

$$B = B_0 + \alpha/T^n - \beta/T^m. \quad (10)$$

Это уравнение выведено методами статистической механики и имеет большое теоретическое значение, но не представляет существенного практического интереса вследствие сложности определения B и правильности уравнения только при малых отклонениях от законов идеального газа.

Широко известно уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (11)$$

которое характеризует не только изменения состояния газа, но и жидкости.

Постоянные a и b для каждого газа вычисляются из его критических параметров. Однако количественно это уравнение не всегда отвечает экспериментальным данным, а опытные значения a и b в обычных условиях примерно в два раза меньше рассчитанных. Уравнение также непригодно для высоких давлений.

Наиболее удовлетворительные результаты дает уравнение Битти – Бриджмена:

$$pV^2 = RT [V + B_0(1 - b/V)] / (1 - c/VT^3) - A_0(1 - a/V), \quad (12)$$

где a, b, c, A, B – эмпирические константы, характерные для каждого газа.

Гилберт Льюис предложил метод расчета термодинамических характеристик реальных газов, основанный на том, что для них формально сохраняются те же соотношения, что и для идеальных газов, но вместо давления вводится новая функция f – *термодинамическая летучесть* (или *фугитивность*), более кратко – летучесть.

Для изобарного потенциала постулируется для моля газа

$$G \equiv G(T) + RT \ln f. \quad (13)$$

Дополнительно вводится условие, согласно которому по мере уменьшения давления величина летучести приближается к величине давления:

$$\lim f/p \rightarrow 1 \quad \text{при } p \rightarrow 0. \quad (14)$$

Из (13) следует, что для изотермического процесса

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln(f_2/f_1). \quad (15)$$

Значения f нужно найти для каждого реального газа при различных давлениях и температурах. Основой для вычисления летучести являются уравнения (13) и (14).

Продифференцируем уравнение (13) по давлению при $T = \text{const}$:

$$(\partial G/\partial p)_T = RT(\partial \ln f/\partial p)_T. \quad (16)$$

Так как $(\partial G/\partial p)_T = V$, то из уравнения (16) получим:

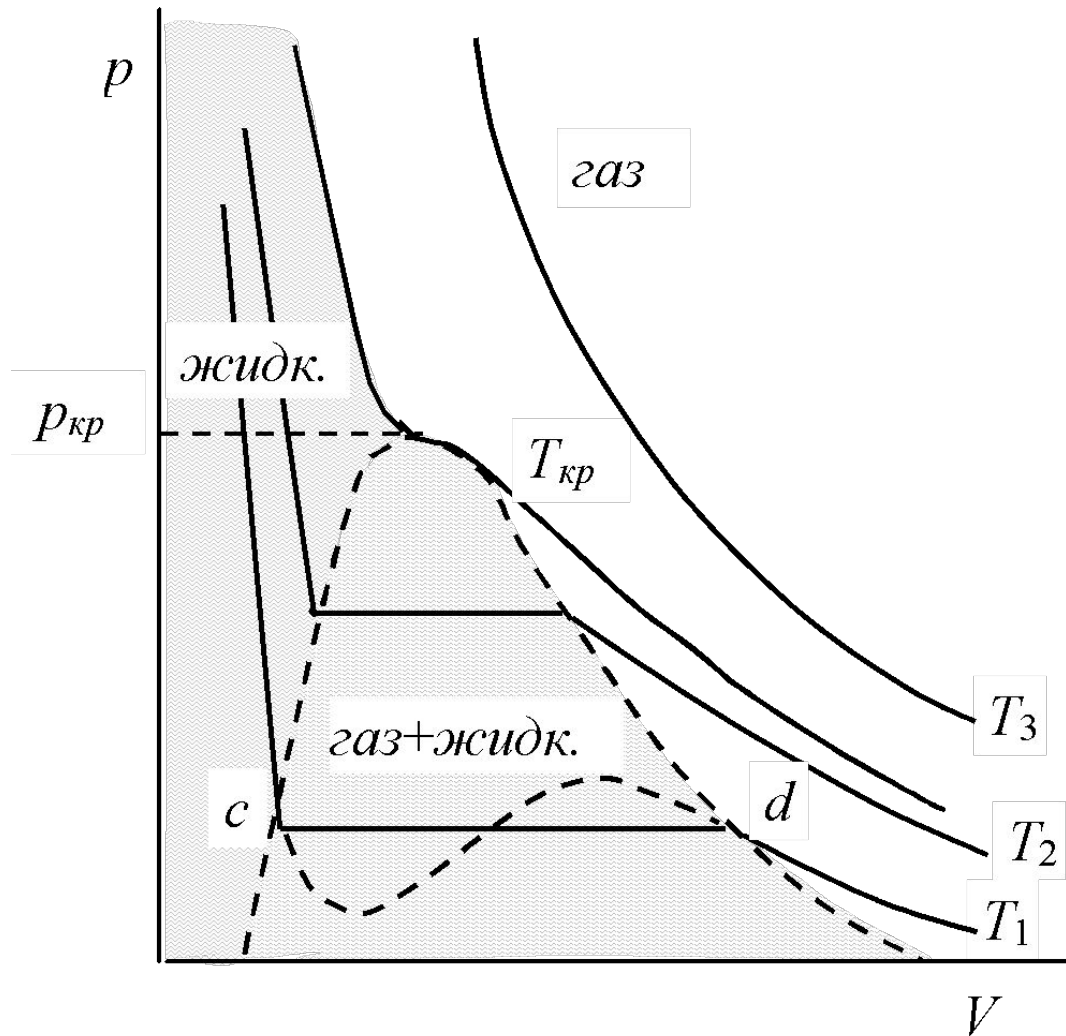
$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp. \quad (17)$$

Интегрирование в пределах между состояниями 1 и 2 дает:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp. \quad (18)$$

Для аналитического решения этого уравнения необходимо знать зависимость объема реального газа от давления (например, по уравнению Ван-дер-Ваальса), и подставить ее в подинтегральное выражение.

Более точным является метод, основанный на графическом нахождении интеграла. Для этого экспериментально определяют объем, занимаемый молем газа при разных давлениях при заданной температуре и строят график зависимости V от p . Величину интеграла определяют как площадь под полученной кривой.



Изотермы реальных газов
 $(T_1 < T_2 < T_{кр} < T_3)$

Другой способ заключается в том, что вначале находят объемную поправку, характеризующую степень отклонения объема реального газа от вычисленного по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V. \quad (19)$$

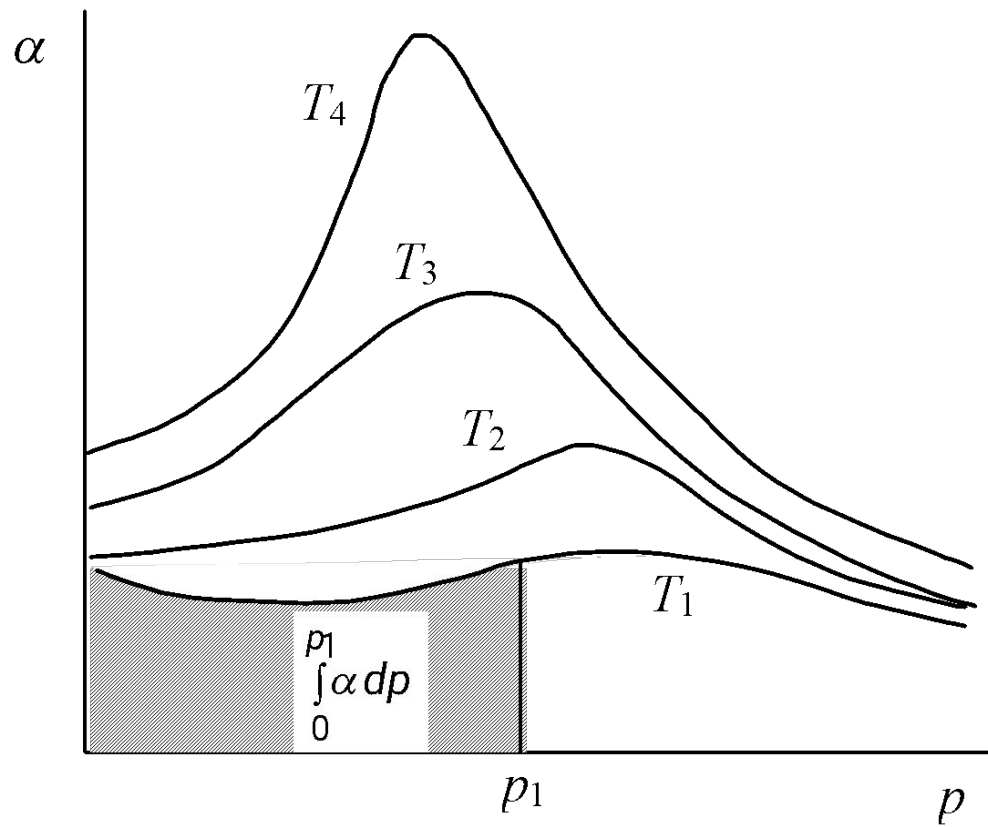
Тогда уравнение (18) можно записать в виде

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} - \alpha \right) dp = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp. \quad (20)$$

При $p_1 \rightarrow 0$ летучесть $f_1 \rightarrow p_1$ и, отбрасывая индекс 2, получаем:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp. \quad (21)$$

Для определения f строят график зависимости $\alpha = \varphi(p)$ и графическим интегрированием находят второй член справа уравнения (21) при разных величинах давлений.



Зависимость объемной поправки от давления
 ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$)

Летучесть можно определить как давление, которое должен производить идеальный газ, чтобы оказывать такое же действие, как и реальный газ. С приближением реального газа к идеальному состоянию f по величине приближается к p , и для идеального газа обе величины становятся одинаковыми. Отношение f/p называют **коэффициентом летучести** или **коэффициентом активности**:

$$\gamma = f/p. \quad (22)$$

При малых величинах α и малых давлениях можно считать α постоянной, тогда

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT}. \quad (23)$$

и

$$\gamma = f/p = e^{-\alpha p/RT}. \quad (24)$$

Стандартное состояние

Изобарный потенциал реального газа выражается уравнением (13), в котором $G(T)$ – постоянная интегрирования, абсолютную величину которой определить невозможно.

Необходимо ввести некоторое стандартное состояние как начало отсчета G . Поскольку при $p \rightarrow 0$ летучесть реального газа $f \rightarrow p$, то за стандартное состояние можно было бы взять этот нижний уровень. Но такой выбор практически неудобен, так как при $p \rightarrow 0$ изменение потенциала, по уравнению (15), $\Delta G \rightarrow \infty$.

Поэтому за стандартное состояние индивидуального газа при заданной температуре принимается гипотетическое состояние идеального газа, летучесть которого равняется единице, а энтальпия равняется энтальпии реального газа при этой же температуре и нулевом давлении. За единицу давления принимается 1 бар = $1,000 \cdot 10^5$ Па.

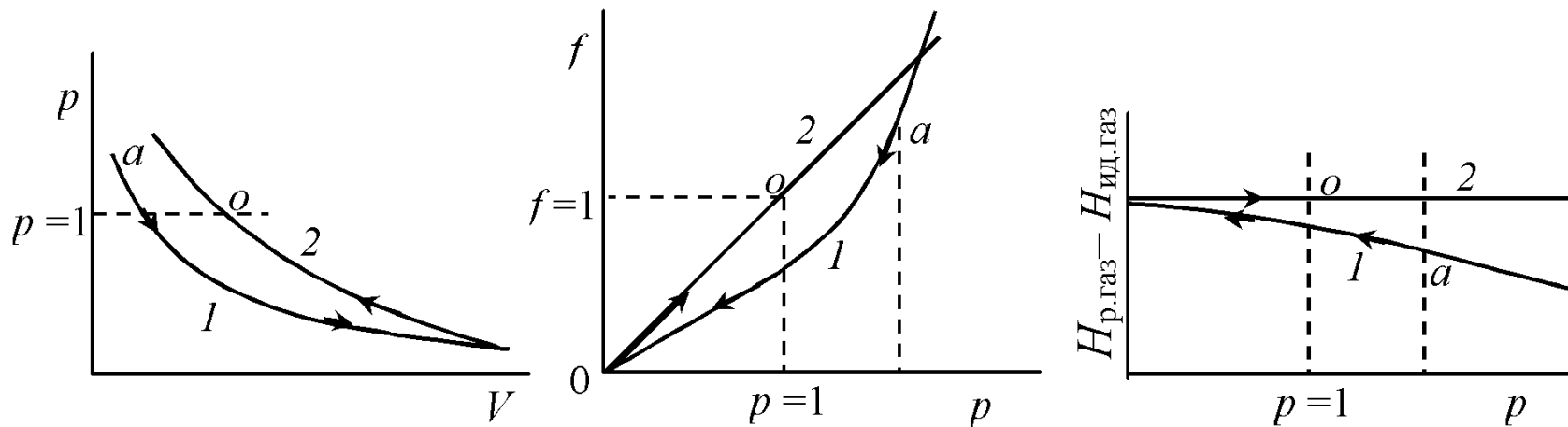
Переход газа из любого состояния в стандартное схематически изображен на рис.

Если реальный газ находится при данной температуре под давлением p (точка a), проведем изотермическое расширение до бесконечно малого давления ($p \rightarrow 0$), а потом сжатие по изотерме идеального газа к $p = 1$ (точка o). Это и будет стандартное состояние, в котором $f^\circ = p = 1$.

Для идеального газа всегда $f = p$ и $f^\circ = 1$ при любой температуре. Для реального газа при $p = 1$ его состояние мало отличается от стандартного, то есть можно считать, что практически эти состояния совпадают. Уравнение (13), с учетом стандартного состояния, можно записать:

$$G - G^\circ(T) = RT \ln f / f^\circ = RT \ln a. \quad (26)$$

Отношения летучести в данном состоянии к f° называется **активностью** $a = f / f^\circ$. Поскольку для газов $f^\circ = 1$, то для них $f = a$.



Переход в стандартное состояние

(1 – изотерма реального газа, 2 – изотерма идеального газа)

Для конденсированных фаз (индивидуальной жидкости или твердого тела) в качестве стандартного выбирается реальное состояние вещества при $p = 1$ при заданной температуре.

Жидкость или твердое тело находятся в равновесии с насыщенным паром; таким образом, можно определять свойства конденсированной фазы через свойства насыщенного пара. Влияние давления на летучесть такой фазы описывается уравнением (18). Поскольку сжимаемость жидкости или твердого тела очень мала, то практически можно считать, что $V = \text{const}$. Тогда

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{V}{RT} (p_2 - p_1). \quad (27)$$

Зависимость летучести от температуры

Продифференцируем уравнение (26) по температуре при $p = \text{const}$, принимая во внимание, что летучесть зависит от температуры:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T}\right)_p = R \ln \frac{f}{f^\circ} + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p - RT \left(\frac{\partial \ln f^\circ}{\partial T}\right)_p \quad (28)$$

или в соответствии с уравнением (26):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{G}{T} - \frac{G^\circ}{T} + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p - RT \left(\frac{\partial \ln f^\circ}{\partial T}\right)_p. \quad (29)$$

Поскольку $G = H - TS$, а $(\partial G/\partial T)_p = -S$, то $G = H + T(\partial G/\partial T)_p$ и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G}{T} - \frac{H}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{G^\circ}{T} - \frac{H^\circ}{T} \quad (30)$$

В стандартном состоянии при любой температуре $f^\circ = 1$ и $(\partial \ln f^\circ / \partial T)_p = 0$. Подстановка этого значения и уравнения (30) в уравнение (29) дает:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H^\circ - H}{RT^2}, \quad (31)$$

где H° и H – энтальпии газа в стандартном и реальном состояниях, а их различие определяет изменение энтальпии при изотермическом изменении давления от заданного к стандартному.

Если предположить, что это различие не зависит от температуры, то интегрирование уравнения (31) дает:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{H^\circ - H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (32)$$

Изменение энтальпии можно рассматривать как затраты энергии на преодоление сил взаимодействия при переходе от реального к идеальному состоянию.

Фазовые превращения. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

Индивидуальное вещество может находиться в газообразном, жидком или твердом (в различных кристаллических модификациях) состояниях. В равновесной системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, возможны переходы из одной фазы в другую – плавление, испарение, сублимация, переход из одной кристаллической модификации в другую.

Эти процессы характеризуются определенным тепловым эффектом, скачкообразным изменением объема и энтропии при непрерывности изобарного потенциала. Их называют *фазовыми переходами первого рода*, или агрегатными превращениями.

Рассмотрим равновесный переход одного моля вещества из одной фазы 1 в другую 2 при постоянных давлении и температуре. В таком процессе производится только работа расширения и изменение внутренней энергии будет равно

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1), \quad (33)$$

или

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1. \quad (34)$$

Левая и правая суммы равенства равны, по определению, изобарным потенциалам G_2 и G_1 моля вещества в сосуществующих фазах, т.е. изобарные потенциалы единицы массы вещества в двух фазах, находящихся в равновесии, равны между собой:

$$G_2 = G_1. \quad (35)$$

Изменение температуры (или давления) приводит к нарушению равновесия, и новое равновесие устанавливается при другом давлении (или температуре). При этом изобарные потенциалы фаз изменяются:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp, \quad (36)$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp. \quad (37)$$

Но в новых условиях остаются справедливыми условия равновесия (35) и $G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1$, т.е. $dG_2 = dG_1$ и после вычитания уравнений получим

$$(V_2 - V_1) dp = (S_2 - S_1) dT, \quad (38)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (39)$$

Так как фазовые превращения представляют собой равновесный изотермический процесс, то изменение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad (40)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – изменение энтальпии при фазовом переходе (теплота фазового перехода).

После подстановки уравнения (40) в (39) получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T(V_2 - V_1)}. \quad (41)$$

Уравнение (41) называется *уравнением Клаузиуса – Клапейрона* и приложимо ко всем агрегатным превращениям индивидуальных веществ.

При температурах, далеких от критических, объем газа во много раз больше объема жидкости, поэтому последним можно пренебречь и считать в уравнении (41) $V_2 - V_1 = V_{\text{газ}}$. В этих же условиях пар можно рассматривать как идеальный газ, объем которого $V = RT/p$. Обозначим теплоту испарения $\Delta H = \lambda$, и получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}, \quad (42)$$

или после разделения переменных

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT. \quad (43)$$

Уравнение (43) является частным случаем уравнения Клаузиуса – Клапейрона и выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры.

Если считать, что в небольшом температурном интервале теплота испарения не зависит от температуры, то интегрирование этого уравнения дает:

$$\ln p = - \frac{\lambda}{RT} + \text{const}, \quad (44)$$

т.е. логарифм давления насыщенного пара является линейной функцией обратной величины температуры. Интегрирование уравнения в пределах от p_1 до p_2 и от T_1 до T_2 дает

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (45)$$

Теплоты испарения жидкостей связаны с их нормальными температурами кипения. По *правилу Трутона*, молярные энтропии испарения различных жидкостей при нормальных температурах кипения одинаковы:

$$\Delta S_{\text{кип}} = \frac{\lambda_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = 80 - 90 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \quad (46)$$

Правило Трутона приближенно выполняется для углеводородов и их производных, эфиров и других классов неполярных веществ, но не выполняется для полярных и ассоциированных жидкостей (вода, спирты и т.п.).

Более точным является *правило Гильдебранда*, согласно которому энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых молярные объемы насыщенного пара одинаковы. При этом изменение энтропии ΔS составляет 80 – 90 Дж моль⁻¹·К при $V = 49,5$ л/моль.

Кроме рассмотренных, существуют также *фазовые переходы второго рода*, для которых характерно не только равенство изобарных потенциалов, но и равенство объемов и энтропий сосуществующих фаз:

$$\Delta G = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = 0. \quad (47)$$

Такие превращения не сопровождаются тепловым эффектом, но характеризуются изменением теплоемкости, коэффициента теплового расширения, сжимаемости.

К ним относятся переходы ферромагнитных тел в парамагнитные при температуре, называемой точкой Кюри, переходы металлов в сверхпроводящее состояние, превращение гелия I в гелий II и т.п.

Диаграммы состояния

Индивидуальное вещество может существовать в нескольких агрегатных состояниях, т. е. образовывать несколько фаз.

Например, вода, кроме жидкой и газообразной фаз, образует еще шесть модификаций льда, твердая сера имеет ромбическую и моноклиническую модификации и т.п.

Однако, максимальное число равновесно сосуществующих фаз обычно меньше общего числа возможных фаз. Это максимальное число можно определить по правилу фаз Гиббса :

$$f = k + 2 - s. \quad (48)$$

Так как f максимально при $s = 0$, а $k = 1$, то максимальная величина $f = 3$, т.е. *одновременно* в однокомпонентной гетерогенной системе может находиться в равновесии не более трех фаз.

В общем случае нам не известны уравнения состояния отдельных фаз, поэтому зависимость между переменными, определяющими состояние системы, устанавливается при экспериментальном измерении температуры, давления и концентраций или объемов равновесных систем.

Эти данные используют для построения *диаграмм состояния*, которые являются графическим выражением этих зависимостей.

В случае однокомпонентной системы в уравнение состояния входит три переменных: температура T , давление p и концентрация c ; или T , p и мольный объем V .

Для графического изображения связи между T , p и V необходимо использовать систему координат из трех взаимно перпендикулярных осей, каждая из которых соответствует одной из переменных. Любое состояние системы отображается в такой системе координат одной точкой, которая называется *фигуративной точкой*.

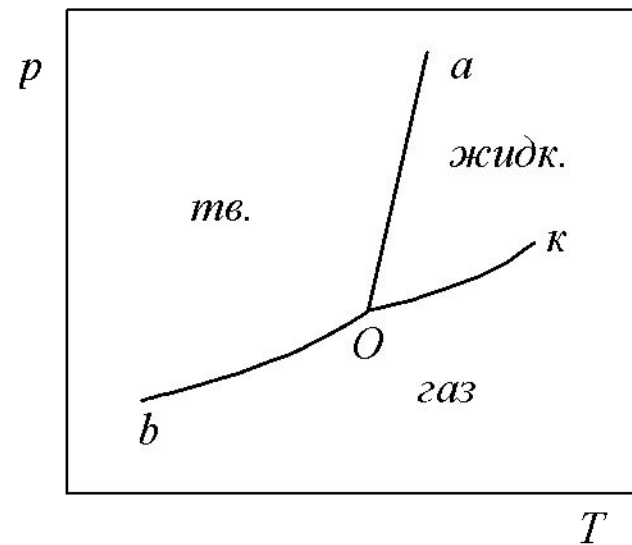
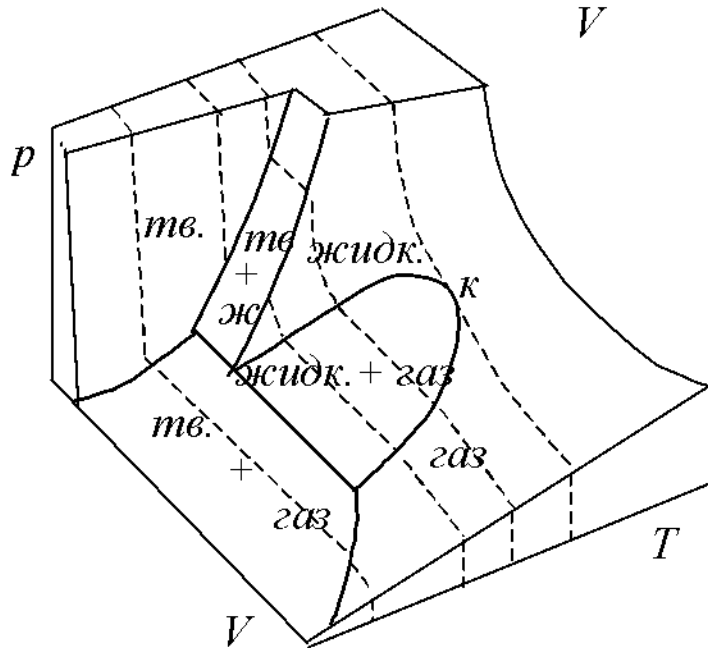
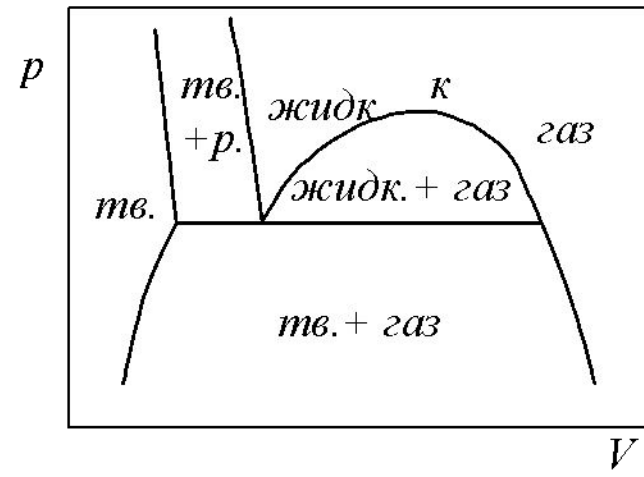
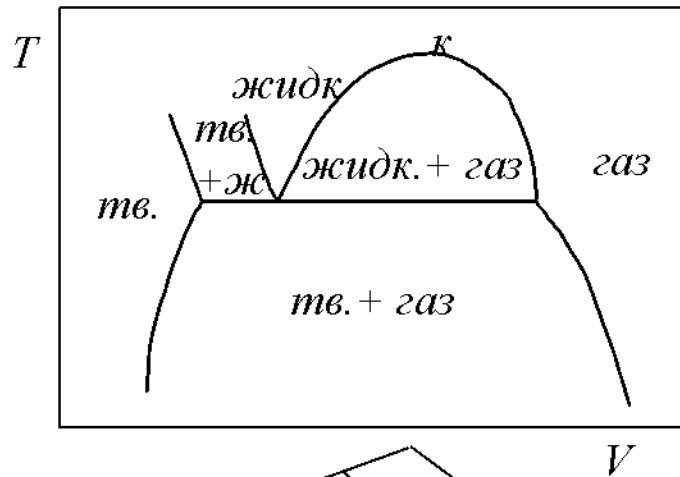
Совокупность этих точек дает диаграмму (рис.), состоящую из нескольких поверхностей, определенным образом расположенных в пространстве. Точки вне этих поверхностей не имеют физического смысла, так как любая фаза при заданных давлении и температуре имеет строго определенный объем, т.е. каждому сочетанию T и p соответствует единственно возможное значение V для данной фазы.

Исключением являются точки на поверхностях, соединяющих границы двух фазовых поверхностей. В этом случае фигуративная точка описывает средний мольный объем вещества во всей системе.

Подобные объемные диаграммы, позволяющие проследить за изменением всех переменных в уравнении состояния, называют полными диаграммами состояния.

Построение полных диаграмм трудоемко, а работать с ними неудобно, поэтому на практике обычно используют проекции полной диаграммы на одну из плоскостей, проходящих через оси координат.

Наиболее употребительными параметрами, определяющими условия существования системы, являются T и p , они хорошо поддаются измерению и регулированию. Поэтому чаще всего пользуются проекциями на плоскость $T - p$.



Схематическое изображение объемной диаграммы состояния однокомпонентной системы и ее проекций на плоскости

В тройной точке O также возможно сосуществование в равновесии всех трех фаз, но возможно также сосуществование двух каких-либо фаз или наличие только одной фазы.

Три фазы могут находиться в равновесии только при строго определенных значениях T и p , соответствующих тройной точке O , и в этих условиях система является инвариантной ($s = 0$).

Разделяющие кривые на диаграмме отражают условия агрегатных превращений вещества и описываются уравнениями Клаузиуса – Клапейрона для соответствующих переходов.