

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»

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

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
(к курсу физической химии)

Учебное пособие

Казань
КГТУ
2011

Составители: доц. Г.В. Булидорова
проф. Ю.Г. Галяметдинов
проф. Х.М.Ярошевская
проф. В.П.Барабанов

Основы химической термодинамики (к курсу физической химии): учебное пособие / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М.Ярошевская, – В.П.Барабанов Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011. – 218 с.

ISBN 978-5-7882-1151-0

Рассмотрены основные понятия и законы химической термодинамики., в том числе основы статистической термодинамики и введение в термодинамику неравновесных процессов.

Предназначены для студентов очной формы обучения технологических специальностей по дисциплинам «Физическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

Подготовлены на кафедре физической и коллоидной химии КГТУ

Печатаются по решению методической комиссии по циклу естественнонаучных дисциплин

Рецензенты:

*зав. кафедрой Физической химии
ФГАОУ ВПО Казанский (При-
волжский) федеральный универ-
ситет проф. Соломонов Б.Н.,
зав. кафедрой Химии Казанского
государственного энергетического
университета проф. Чичиров А.А.*

ISBN 978-5-7882-1151-0

© Казанский национальный исследова-
тельский технологический университет,
2011

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 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 обдуманым 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 флуктуациями¹). Нижний предел для числа 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 дальнедействующие гравитационные силы.

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

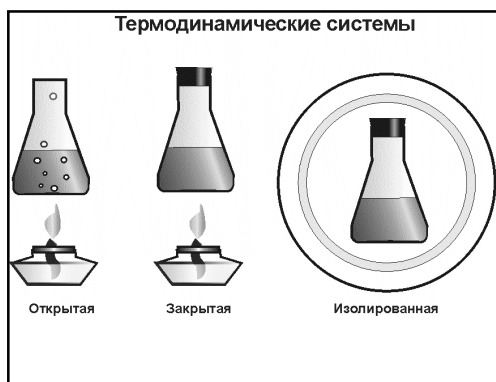
Классификация термодинамических систем

Система может по-разному взаимодействовать с окружающей средой.

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 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.



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, использующийся для хранения сжиженных газов. Он представляет собой сосуд с двойными стенками, в пространстве между которыми создается глубокий вакуум, благодаря чему сводится к мини-

муму 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.



Сосуды Дьюара

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. 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**.

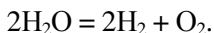


Вещества, которые входят в состав системы и могут быть выделены из нее в чистом виде, называются **компонентами**, или составными частями системы. Если система состоит из одного вещества, она называется **однокомпонентной**. Если из нескольких – **многокомпонентной**. Если в системе протекает химическая 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:

$$K = a - r - m, \quad (1)$$

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 ($r = 1$):



(обратный процесс $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 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:

$$[\text{H}_2] = 2 [\text{O}_2],$$

то есть $m = 1$. Таким образом, в рассматриваемой системе число независимых компонентов равно единице: $K = 3 - 1 - 1 = 1$.

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 продолжают происходить 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**.

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

Примечание:

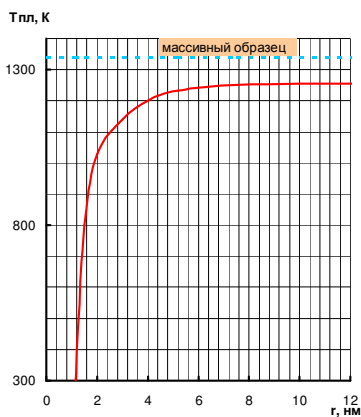
«нано-» (от греческого *nanos* - «карлик») - одна из приставок системы СИ (10^{-9}). Нанобъектами называют те объекты, один из размеров которых находится в интервале от 1 до 100 нм ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Наноматериалами называют материалы, при создании которых использованы наночастицы или 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 (см. рисунок).

Зависимость температуры плавления наночастиц золота от радиуса



ние температур плавления частиц при понижении их размера (см. рисунок).

- 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 нанобъектов.

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

виды работ, система называется **сложной**.

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 (емкостные) 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. 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.

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 дифференциала². Поэтому бесконечно малое изменение параметра или функции состояния x будем обозначать dx или δx (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 u 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 :

$$\delta u.$$

² 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.

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, $P = \text{const}$;
- **изохорным** – при постоянстве объема, $V = \text{const}$;
- **изотермическим** – при постоянстве температуры, $T = \text{const}$;
- **изоэнтروпийным** – при постоянстве энтропии, $S = \text{const}$;
- **адиабатическим** - при отсутствии теплообмена с окружающей средой, $Q = 0$.
- **изобарно-изотемическим** – при постоянстве давления и температуры, $P, T = \text{const}$, 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.

Равновесный тепловой процесс называется **обратимым**, если его можно провести обратно и в телах, окружающих систему, не останется никаких изменений. Все реальные процессы **необратимы**. Обратимый процесс – понятие идеализированное, таких процессов 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 усовершенствования. 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.



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"³), предложенный Ван Гельмонтом в начале 17 в., замечательно отражает беспорядочный, хаотический

³ Хаос – первичное, бесформенное, неупорядоченное состояние мира, которое положило начало всему, даже Небу и Земле. Древнегреческое слово "хаос" происходит от "хайно" – "разверзаюсь". Это некое зияние, пустота, в которой все зарождается и

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.

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.

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.

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

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

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 $1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}$;

Температура (T)

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

Единица абсолютной температуры кельвин (К). Единица названа в честь английского физика Уильяма 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 ($^{\circ}\text{C}$). Температура t , отсчитанная по этой шкале, 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). 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.

2.2 Уравнение состояния идеального газа

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

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 и Паскаль доказали, что воздух обладает весом. И лишь к середине девятнадцатого века были установлены основные закономерности, которым подчиняются газы.

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 и Гей-Люссак 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).

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

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 $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$. Приблизительно $N_A = 6 \cdot 10^{23}$.

В 1822 г. Каньяр де ля Тур обнаружил исчезновение фазовых границ при превышении определенной температуры и открыл, таким образом, **критическое состояние вещества**⁴.

В 1834 г. Бенуа Поль Эмиль Клапейрон объединил законы Шарля и Бойля и сформулировал уравнение состояния идеальных газов

$$PV = \nu RT,$$

где коэффициент пропорциональности ν 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

⁴ 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.

$$PV = \nu RT . \quad (2)$$

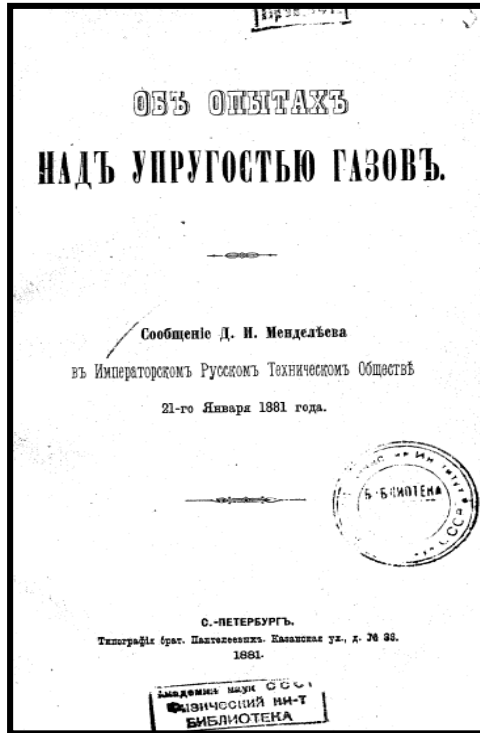
Для одного моля

$$PV = RT . \quad (3)$$

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

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.

2.3 Реальные газы.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Молекулы реальных газов имеют форму и 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 (1864):

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

В уравнении Гирна (1865) 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):**

$$\left(P + \frac{a^2}{V^2}\right)(V - b) = RT , \tag{4}$$

или для v молей

$$\left(P + \frac{v^2 a^2}{V^2}\right)(V - vb) = vRT ,$$

где a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, зависящие от природы газа, и не зависящие от температуры. Значения констант некоторых газов приведены в таблице⁵.

Газ	a	b
1	2	3
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
1	2	3
Этан	0,01074	0,002848
Этанол	0,02395	0,03753
Этилацетат	0,04776	0,006303
Этилен	0,00891	0,002551

⁵ http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tehnologa