

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Панкова О.В.

Научный руководитель – Волкова Э.С., к.фарм.н., доцент
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Термодинамический метод появился вместе с появлением классической термодинамики, когда был предложен термин «энергия» (Галилей, 1636 г.) и характеризуется следующими положениями: объектом исследования в термодинамике является термодинамическая система; термодинамика рассматривает лишь макросистемы; состояние термодинамической системы характеризуют рядом параметров, точнее макропараметров (давление, температура, объём, плотность и др.); в термодинамическом методе работу равновесного процесса считают максимальной.

Реальные физические и химические процессы являются неравновесными. Теорема Карно-Клапейрона (1824 г., 1834 г.) и коэффициент полезного действия подтверждают это в соответствии с термодинамическим методом:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1)$$

где знак (=) для равновесного и знак (<) для неравновесного процессов.

Гиббс (1873 г.) математически подтвердил, что работа равновесного процесса максимальна:

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G \quad (2)$$

Позже получила развитие статистическая термодинамика (около 1860 г.), где также применяется термодинамический метод. Область применения статистической термодинамики шире. Она охватывает как термодинамическое состояние, так и кинетические явления, учитывает свойства отдельных молекул и поэтому окончательные выводы в ряде случаев могут быть неточны. Так, в математическом выражении теории переходного состояния для необратимой реакции второго порядка:

$$K_{II} = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{xyz}^*}{Q_x \cdot Q_y} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (3)$$

достаточно сложно определить Q_{xyz}^* , так как переходное состояние является весьма нестабильной молекулой.

Термодинамический метод лежит в основе выводов многих уравнений.

Уравнение электродного потенциала Нернста выводится методом термодинамики (1886 г.). Исходным положением является то, что для электрода с равновесным потенциалом ϕ можно записать:

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G = zF\phi \quad (4)$$

Представление об энергетическом барьере, которое является фундаментальным в химической кинетике, Аррениус предложил (1889 г.) на основе термодинамического метода исследования.

Основной закон статистической термодинамики, формула Больцмана-Планка

$$S = k \ln W \quad (5)$$

выведен из положения о том, что термодинамическая вероятность состояния системы (W) стремится к своему максимальному значению и симбатно энтропия (S) также стремится к максимальному значению в состоянии равновесия.