

ЛЕКЦИЯ 1

Введение. Предмет и задачи физической химии. Основные термодинамические представления

Вопросы:

1. Предмет и задачи физической химии. Основные понятия.
2. Понятия химической термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса. Понятие энтропии. Энергия Гиббса. Термодинамические расчеты по реакции.

1. **Физическая химия** – наука о закономерностях химических процессов и химических явлений.

Предмет физической химии – объяснение химических явлений на основе более общих законов физики.

Физическая химия рассматривает **две основные группы вопросов**:

1. Изучение строения и свойств вещества и составляющих его частиц;
2. Изучение процессов взаимодействия веществ.

Физическая химия ставит **целью** изучение связей между химическими и физическими явлениями.

Знание таких связей необходимо для того, чтобы глубже изучить химических реакции, протекающие в природе и используемые в технологических процессах, управлять глубиной и направлением реакции.

Основной **целью дисциплины** «Физическая химия» является изучение общих связей и закономерностей химических процессов, основанных на фундаментальных принципах физики.

Физическая химия применяет физические теории и методы к химическим явлениям.

Она объясняет **ПОЧЕМУ** и **КАК** происходят превращения веществ: химические реакции и фазовые переходы.

Основные понятия физической химии:

1) **Термодинамика** – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию.

2) **Химическая термодинамика** – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

3) **Объект** изучения термодинамики – **термодинамическая система** – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые выбраны в рамках используемой модели.

Системы бывают:

- **открытые**, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- **закрытые**, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;

- **изолированные**, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью **термодинамических переменных**. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на **независимые переменные** и **термодинамические функции**.

4) Переменные, которые фиксированы условиями существования системы, и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют **термодинамическими параметрами**.

Различают переменные:

- **внешние**, которые определяются свойствами и координатами тел в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружением, например, массы или количества компонентов n , напряженность электрического поля E ; число таких переменных ограничено;

- **внутренние**, которые зависят только от свойств самой системы, например, плотность ρ , внутренняя энергия U ; в отличие от внешних переменных, число таких свойств неограничено;

- **экстенсивные**, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем V , энергия E , энтропия S , теплоемкость C ;

- **интенсивные**, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура T , плотность ρ , давление P .

Отношение любых двух экстенсивных переменных является интенсивным параметром, например, парциальный мольный объем V или мольная доля x .

Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие количественный **состав системы**.

5) В **гомогенных** однородных системах речь идет о **химическом составе**, а в **гетерогенных** – о **химическом и фазовом составе**.

В **закрытых системах** состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между частями системы, в открытых – за счет переноса вещества через контрольную поверхность. Для того чтобы охарактеризовать качественный и количественный состав системы, недостаточно указать ее элементный состав (атомы каких элементов и в каких количествах находятся в системе). Необходимо знать, из каких реальных веществ (молекул, ионов, комплексов и т.п.) состоит система. Эти вещества называют **составляющими**.

Среди термодинамических переменных выделяют **обобщенные силы** и **обобщенные координаты**.

Обобщенные силы характеризуют состояние равновесия. К ним относят давление, химический потенциал, электрический потенциал, поверхностное натяжение. Обобщенные силы – **интенсивные параметры**.

Обобщенные координаты – это величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. К ним относятся объем, количество вещества, заряд, площадь. Все обобщенные координаты – **экстенсивные параметры**.

Набор интенсивных термодинамических свойств определяет **состояние системы**. Различают следующие состояния термодинамических систем:

- **равновесное**, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии.

При этом выделяют: *устойчивое* (стабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние; *метастабильное* состояние, которое отличается от устойчивого тем, что некоторые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;

- **неравновесное** (неустойчивое, лабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы;
- **стационарное**, когда независимые переменные постоянны во времени, но в системе имеются потоки.

Если состояние системы изменяется, то говорят, что в системе происходит **термодинамический процесс**. Все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях.

Процесс в термодинамике – это последовательность состояний системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.

Различают процессы:

- **самопроизвольные**, для осуществления, которых не надо затрачивать энергию;
- **несамопроизвольные**, происходящие только при затрате энергии;
- **обратимые**, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- **квазистатические**, или равновесные, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;
- **необратимые**, или неравновесные, когда в результате процесса невозможно вернуть и систему, и ее окружение к первоначальному состоянию.

В ходе процесса некоторые **термодинамические переменные** могут быть **зафиксированы**.

В частности, различают *изотермический* ($T = \text{const}$), *изохорный* ($V = \text{const}$), *изобарный* ($P = \text{const}$) и *адиабатический* ($Q = 0$, $\Delta Q = 0$) процессы.

Термодинамические функции разделяют на:

- **функции состояния**, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено:

1. Внутренняя энергия U ,
2. Энтальпия H ,
3. Энергия Гельмгольца F ,
4. Энергия Гиббса G ,
5. Энтропия S .
6. Термодинамические переменные – объем V , давление P , температуру T

– также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы.

- **функции перехода**, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы:

1. теплота Q , 2. работа W .

Существует несколько способов аксиоматического построения термодинамики.

Выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе двух постулатов (исходных положений) и трех законов (начал).

Первое исходное положение, или **основной постулат термодинамики**:

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Это положение **ограничивает** размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц.

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют **релаксацией**. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации, он утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена.

Второе исходное положение, или **нулевой закон термодинамики** вписывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если система A находится в тепловом равновесии с системой B, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии.

Второй постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемой **температурой**. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру.

Первый закон (первое начало) термодинамики – это фактически закон сохранения энергии. Первый закон справедлив для любых систем и процессов.

Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая энергией, U . Энергия изолированной системы постоянна. В закрытой системе энергия может изменяться за счет:

а) совершения работы W над окружающей средой (или среды над системой);

б) обмена теплотой Q с окружающей средой.

$$\Delta U = Q + W \text{ (интегральная форма).}$$

Энергия системы складывается из:

- *кинетической энергии* движения системы как целого;
- *потенциальной энергии*, обусловленной положением системы во внешнем силовом поле;
- *внутренней энергии*.

При термодинамическом описании систем рассматривают не все виды энергии, а только некоторые из них. Внутренняя энергия неизменных структурных единиц принимается за условный уровень отсчета внутренней энергии и входит как константа во все термодинамические соотношения.

В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния, их значения зависят от типа процесса.

Работа – это упорядоченная форма передачи энергии, а **теплота** – неупорядоченная, связанная с хаотическим движением частиц.

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов; позволяет определить возможность, направление и глубину протекания химического процесса в конкретных условиях.

Следствие из I начала термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия, связь между ними:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

Для изохорного и изобарного процессов теплота процесса приобретает свойства функции состояния. Это положение сформулировано на основании опытных данных Г.И. Гессом и называется **законом Гесса**.

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы, т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Энтальпия [H] – функция состояния системы, тождественно равная сумме внутренней энергии и произведения давления на объем, т.о., тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы

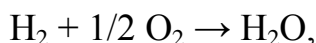
Следствия закона Гесса:

Как известно, большинство хим. реакций сопровождаются выделением (экзотермические реакции) либо поглощением (эндотермические реакции) теплоты.

Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект хим. реакции при различных условиях её проведения.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе реакции. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в хим. термодинамике записывают в виде:



и тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых. Теплоты образования **простых веществ** принимаются равными нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

Закон Гесса, является частным случаем первого начала термодинамики:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы, т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты хим. процессов.

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

Или равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты

$$\Delta H = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}$$

Первый закон термодинамики определяет энергетический баланс различных процессов, в том числе химических реакций. **Второй закон** позволяет предсказать, при каких условиях процесс возможен и каким будет его результат при заданных условиях.

Энтропия [S] – величина экстенсивная; она зависит от количества вещества в системе. Энтропия подчиняется закону аддитивности, т.е. энтропия равновесной системы равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии ее частей.

Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается

$$\Delta S > 0.$$

Из этого следует, что после завершения релаксационных процессов в состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает своего максимума:

$$\Delta S = 0.$$

Понятие энтропии было введено в термодинамику Р. Клаузиусом.

Неравенство Клаузиуса связывает изменение энтропии с количеством теплоты Q, которым система обменивается с окружением при температуре T:

$$\Delta S \geq \Delta Q/T$$

где знак равенства имеет место при обратимых, а неравенства – при необратимых процессах.

Источником необратимого процесса может быть диффузия, расширение системы при существовании разности давлений между ней и окружающей средой, теплопередача при разных температурах, самопроизвольные химические реакции в объеме системы и другие процессы, связанные с необратимым превращением работы в теплоту.

Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия.

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при T = 0, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Так как при 0° К энтропия всех веществ одинакова, то конкретное значение S₀ несущественно и его можно принять равным нулю:

При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Свободная энергия Гиббса $[G]$ – это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на вопрос принципиальной возможности протекания химической реакции; это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS$$

Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.)

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: **энтальпийным**, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и **энтропийным** $T\Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста её энтропии.

Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса.

Классическим определением энергии Гиббса является выражение

$$G = U + PV - TS,$$

где U – внутренняя энергия, P – давление, V – объём, T – абсолютная температура, S – энтропия.

Или:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Из этого выражения следует, что $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, то есть некоторое количество теплоты расходуется на увеличение энтропии ($T\Delta S$), эта часть энергии потеряна для совершения полезной работы (рассеивается в окружающую среду в виде тепла), её часто называют связанной энергией. Другая часть теплоты (ΔG) может быть использована для совершения работы, поэтому энергию Гиббса часто называют также свободной энергией.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса.

При $\Delta G < 0$ процесс может протекать, при $\Delta G > 0$ процесс протекать не может (иными словами, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может протекать, если наоборот – то не может).

Если же $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

ЛЕКЦИЯ 2***Учение о растворах*****Вопросы:**

1. Физическо-химическая теория растворов. Роль растворителя в образовании растворов.
2. Понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара чистого растворителя. Закон Рауля.
3. Следствия из закона Рауля. Криоскопия. Эбуллиоскопия.
4. Диффузия. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
5. Идеальные растворы. Реальные растворы.
6. Теория сильных электролитов. Сильные электролиты.

ЛЕКЦИЯ 3***Теория слабых электролитов*****Вопросы:**

1. Расчет pH в растворах сильных и слабых электролитов;
2. Закон разбавления Оствальда;
3. Буферные системы, их состав и механизм действия;
4. Расчет pH буферных растворов;
5. Буферная емкость.

ЛЕКЦИЯ 4***Электрохимия*****Вопросы:**

1. Основные понятия электрохимии. Виды электродов;
2. Химические источники тока;
3. Коррозия металлов и способы защиты от нее.

ЛЕКЦИЯ 5***Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография*****Вопросы:**

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.
 2. Физическая и химическая адсорбция.
 3. Адсорбция на границе раздела фаз: «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость». Уравнение Гиббса.
 4. Адсорбция на границе «твердое тело – газ» и «твердое тело – раствор». Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.
- Молекулярная и ионообменная адсорбция. Иониты.

ЛЕКЦИЯ 6,7

Дисперсные системы

Вопросы:

1. Основные понятия коллоидной химии.
2. Классификация дисперсных систем. Дисперсионная среда и дисперсная фаза. Оптические, кинетические, электрические свойства коллоидных систем.
3. Теория мицеллообразования. Способы получения дисперсных систем (диспергирование, коагуляция).
4. Виды устойчивости коллоидных систем.
Разрушение коллоидных систем. Коагуляция. Правило Шульце-Гарди. Порог коагуляции. Коллоидная защита, ее роль в биологических системах.

ЛЕКЦИЯ 8

Высокомолекулярные соединения и их растворы

Вопросы:

1. Специфические особенности растворов ВМС, их классификация.
2. Сходство ВМС с истинными растворами и коллоидными системами.