

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

- Химическая термодинамика
- Химическая кинетика
- Электрохимия
- Коллоидная химия и химия поверхностных явлений
- Квантовая химия

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные разделы

- Уравнения состояния идеальных газов
- Законы термодинамики
- Термодинамические функции состояния системы
- Химическое равновесие
- Термодинамика фазовых превращений
- Теория растворов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Рекомендуемая

литература

1. Кудряшева, Н.С. Физическая химия: Учеб. пособие / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. — Издательство Юрайт, 2011. — С. — Серия : Основы наук.
2. Тинако И. Физическая химия. Принципы и применения в биологических науках/ И. Тинако, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Пагсли. — Москва: Техносфера, 2005. — 744с.
3. Эткинс, П. Физическая химия. Ч. 1. и Ч.2/ П. Эткинс, Дж. де Паула. — М.: Мир, 2007. — 496 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Физическая химия – наука о закономерностях химических процессов и явлений, дающая объяснение на основе фундаментальных положений физики.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Основные задачи физической химии:

- Изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность химических процессов
- Изучение скоростей процессов, влияния на них среды, примесей, излучения и т.д.
- Определение условий получения максимального выхода необходимых продуктов.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Теоретические методы физики для решения задач физической химии:

1. Термодинамический метод
2. Молекулярно-кинетическая теория
3. Квантовая механика

Решение проблемы направленности процессов химического и фазового равновесия

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Теоретические методы физики для решения задач физической химии:

1. Термодинамический метод
2. Молекулярно-кинетическая теория
3. Квантовая механика

Определение свойств системы, состоящей из множества частиц

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Теоретические методы физики для решения задач физической химии:

1. Термодинамический метод
2. Молекулярно-кинетическая теория
3. Квантовая механика

Рассмотрение элементарных актов химического превращения, объяснение процессов на атомно-молекулярном уровне

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Впервые курс прочитан в 1752 – 1753 гг.

М.В. Ломоносовым

Первый учебник «Истинная физическая химия для учащейся молодежи»



Ученые способствующие развитию:

Термодинамика – Карно, Майер, Джоуль, Гессе, Клаузиус, Гиббс,
Вант-Гофф, Нернст

Молекулярно-кинетическая теория и статистическая физика –
Максвелл, Больцман, Гиббс

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Впервые курс прочитан в 1752 – 1753 гг.

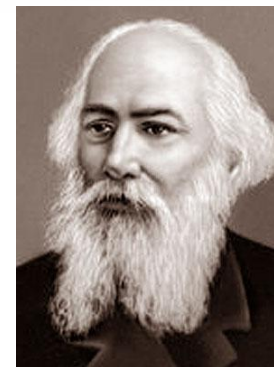
М.В. Ломоносовым

Первый учебник «Истинная физическая химия для учащейся молодежи»



1864 г. Н.Н. Бекетов учредил физико-химическое отделение в Харьковском университете.

С 1865 г. - курс лекций по физической химии



Николай
Бекетов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химическая термодинамика

Впервые курс прочитан в 1752 – 1753 гг.

М.В. Ломоносовым

Первый учебник «Истинная физическая химия для учащейся молодежи»



Труды Менделеева, Вант-Гоффа, Арениуса, Оствальда, Каблукова, Курнакова и других, способствовали выделению физической химии в отдельную науку.

В 20 веке создание квантовой статистики и квантовой механики (Планк, Эйнштейн, Шреденгер и др.) привело к развитию учения о реакционной способности.

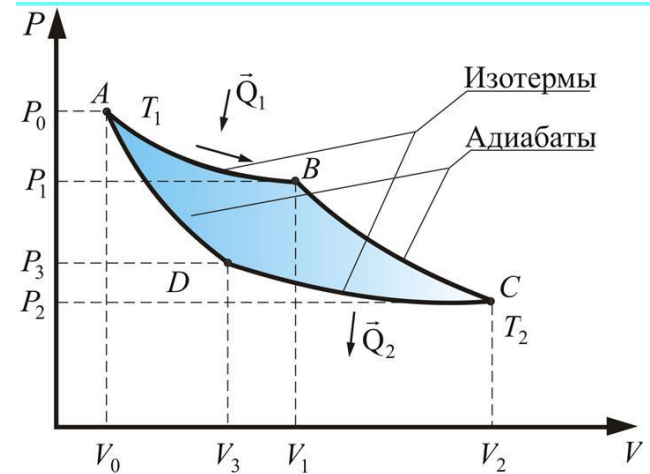


Эрвин
Шреденгер

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинами
ка

Наука, изучающая переход энергии из одной формы в другую и от одной части системы к другой в различных процессах, а также направление и пределы самопроизвольного течения самих процессов в данных условиях.



Предпосылки-изобретения, способствовавшие возникновению термодинамики:

Термометр (Галилей, 1592)

Первые температурные шкалы (Бойль 1695, Цельсий 1742)

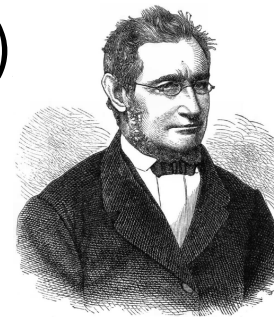
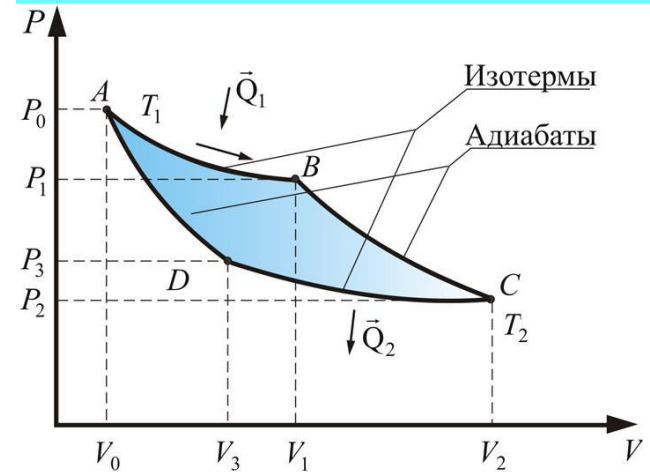
Введение понятие теплоемкости, скрытых теплот – теплота плавления и теплота испарения (Блек 1760 - 1762)

Газовые законы.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика базируется на ряде положений – первый, второй и третий закон термодинамики.

К открытию первого закона привели
Опыты Румфорда (1798)
Исследования Майера (1841 - 1842)
Джоуля (1843) – принцип
эквивалентности между работой и
теплотой.



Роберт фон
Майер



Джеймс
Джоуль

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

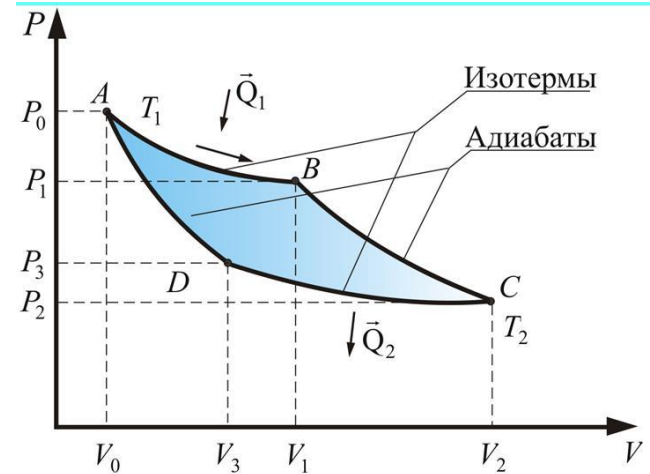
Термодинамика

Термодинамика базируется на ряде положений – первый, второй и третий закон термодинамики.

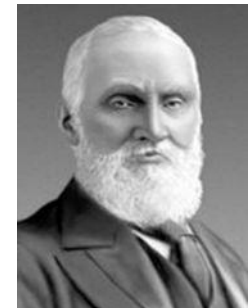
К открытию второго закона привели труд Карно (1823).

Сформулирован Клаузиусом (1850)

Томсоном (Кельвином) (1851)



Рудольф
Клаузиус



Уильям Томсон
Кельвин

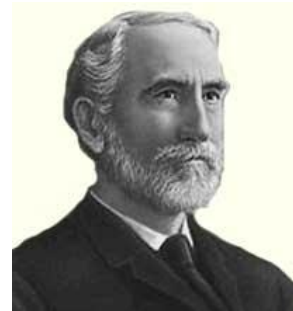
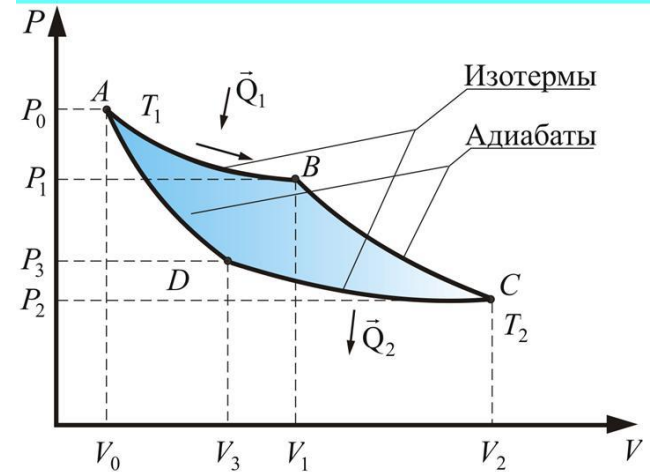
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика

Термодинамика базируется на ряде положений – первый, второй и третий закон термодинамики.

Дальнейшее развитие связано с созданием общей теории термодинамического равновесия (Гиббс, 1875 - 1878)

И открытием третьего закона термодинамики (Нернст, 1906)



Уиллард
Гиббс



Вальтер
Нернст

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинами
ка

Объект исследования – **макроскопическая система.**

Термодинамикой **не рассматривается:**

- молекулярная структура вещества
- характер сил взаимодействия частиц
- механизм процесса
- скорость процесса (время)

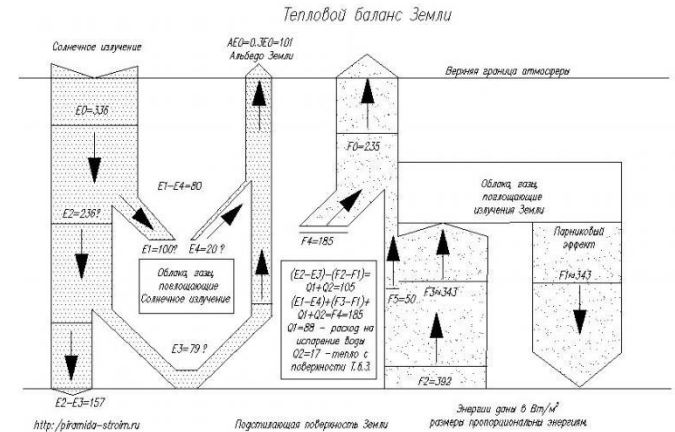
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинами

ка

Назначение термодинамики:

- расчет тепловых балансов при протекании химических и физических процессов,
- определение благоприятных условий для термодинамически возможного процесса,
- выявление условий, при которых можно свести к минимуму все побочные процессы,
- определение термодинамической устойчивости индивидуальных веществ.

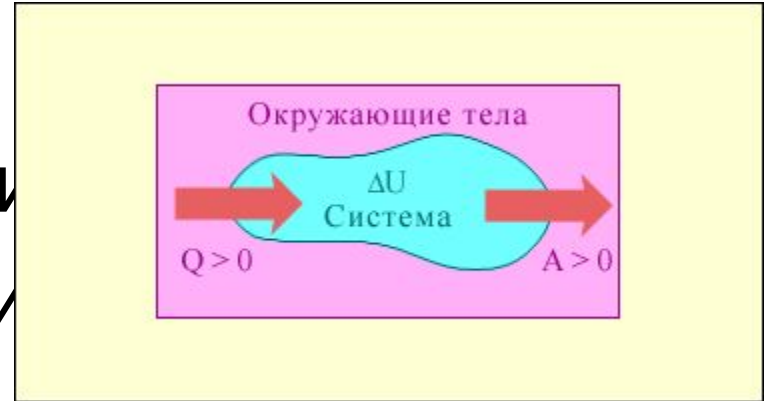


ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

Система – тело или группа тел, мысленно или физически выделенных и окружающей среды.

понятия



Система всегда является макроскопической.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

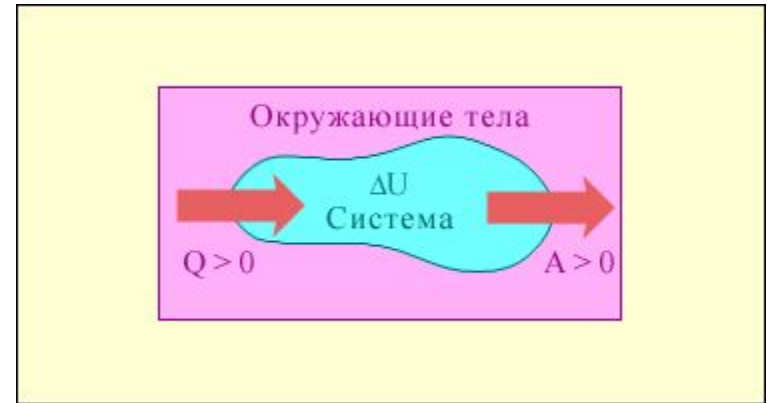
Основные

Системы делятся на понятия

Открытые,

Закрытые,

Изолированные.



Открытой системой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

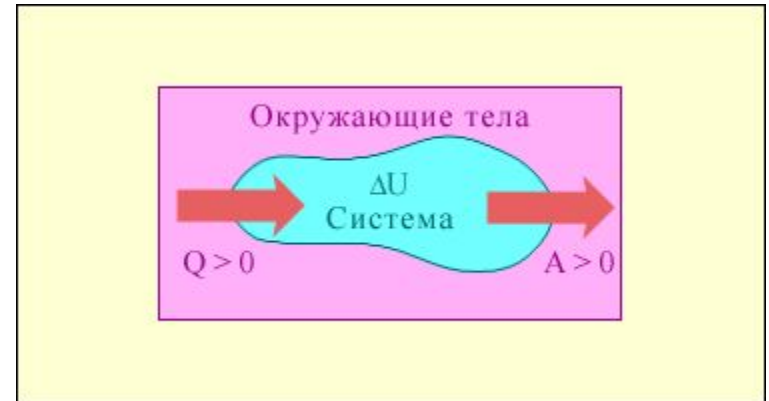
Основные

Системы делятся на понятия

Открытые,

Закрытые,

Изолированные.



Закрытой системой называется система, которой отсутствует обмен вещества, с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

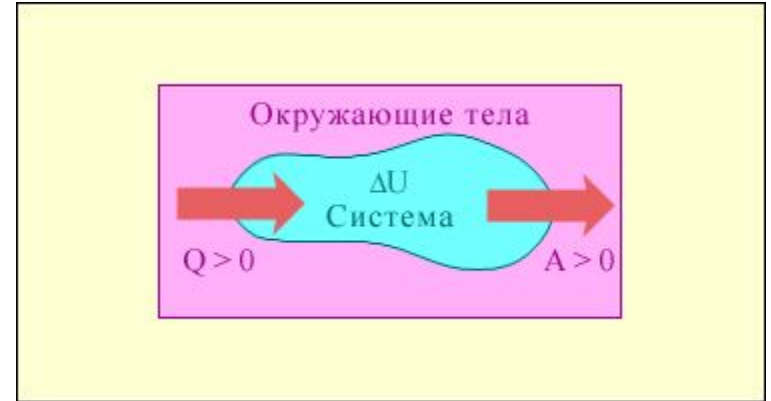
Основные

Системы делятся на понятия

Открытые,

Закрытые,

Изолированные.



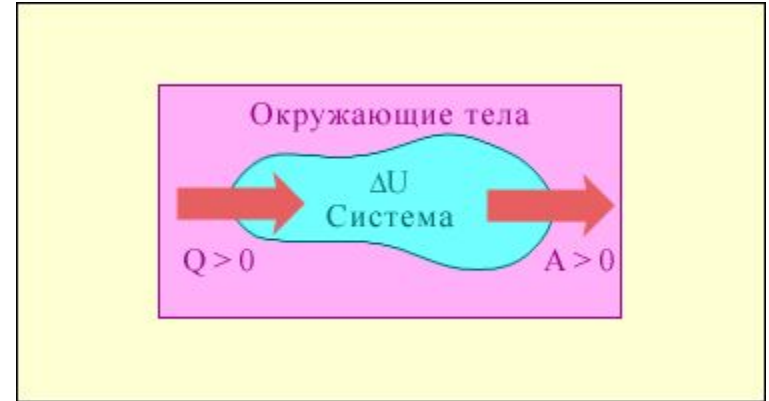
Изолированной системой называется система, объем которой остается постоянным и которая не обменивается энергией и веществом с окружающей средой.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

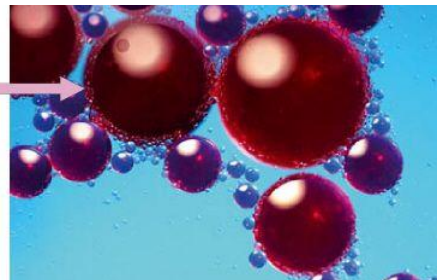
Системы делятся на понятия

Гомогенные,
Гетерогенные.



Фаза – часть системы, которая отделена от других частей поверхностями раздела и механически отделима от них.

Совокупность телесных комплексов, обладающих одинаковым химическим и термодинамическими свойствами



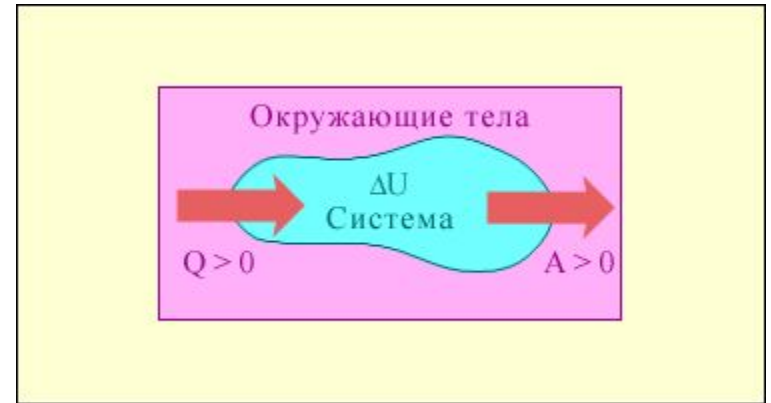
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

Системы делятся на понятия

Гомогенные,

Гетерогенные.



Система называется **гомогенной** (**однородной**), если она состоит из одной фазы

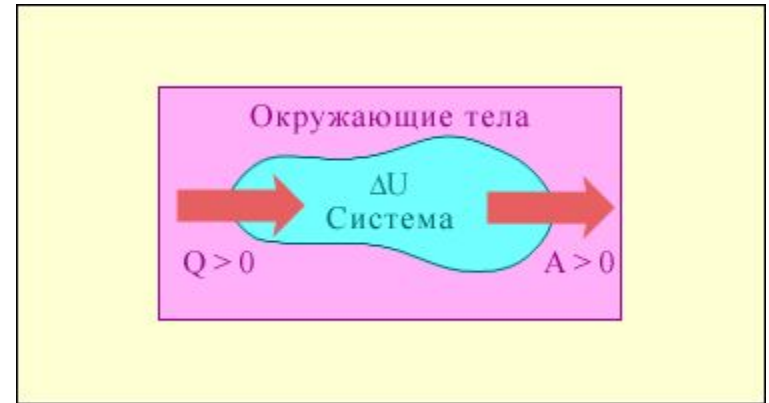
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

Системы делятся на понятия

Гомогенные,

Гетерогенные.



Гетерогенная (неоднородная) система обязательно содержит несколько фаз.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

понятия

Состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы.

Рассматриваю те свойства, которые могут быть выражены через термодинамические свойства – температура, давление, объем и концентрация.

Полное описание системы осуществляется на базе некоторого наименьшего числа термодинамических параметров – внутренних параметров системы (параметры состояния), T , p , V и c_i .

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные понятия

Параметры состояния системы связываются между собой соотношением – **уравнение состояния системы.**

$$f(p, V, T) = 0$$

Термодинамические свойства системы являются **функциями состояния.** Т.Е. не зависят от пути процесса, а определяются исходным и конечным состоянием системы.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

понятия

Свойства системы делятся на :

экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные свойства пропорциональны
массе системы

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

понятия

Свойства системы делятся на :
экстенсивные и **интенсивные**.

Интенсивные свойства не зависят от массы
системы

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

понятия

Термодинамические процессы

Если при наблюдении за системой происходит изменение хотя бы одного из термодинамических свойств, то это означает, что в системе протекает термодинамический процесс.

Химическая реакция – процесс в ходе которого происходит изменение химического состава системы.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

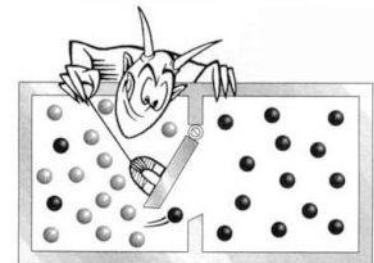
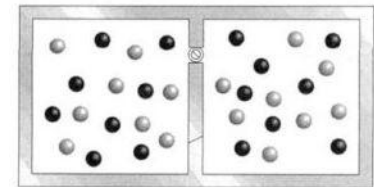
Основные понятия

Процесс, при протекании которого система снова возвращается в исходное состояние, называется **круговым** или **циклическим**.



Самопроизвольные процессы – это такие процессы, которые не требуют затрат энергии извне.

Несамопроизвольные процессы требуют для своего протекания затраты энергии.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Основные

понятия

Равновесное состояние системы такое состояние, которое *сохраняется неизменным во времени*, причем это состояние не поддерживается каким-либо внешним процессом по отношению к системе.

Самопроизвольный процесс в конечном счете приводит систему в равновесное состояние!

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение состояния идеального
газа

Для описания состояния газ достаточно
определить только два термодинамических
параметра:

$$P - T; P - V; V - T$$

$$P = f(V, T)$$

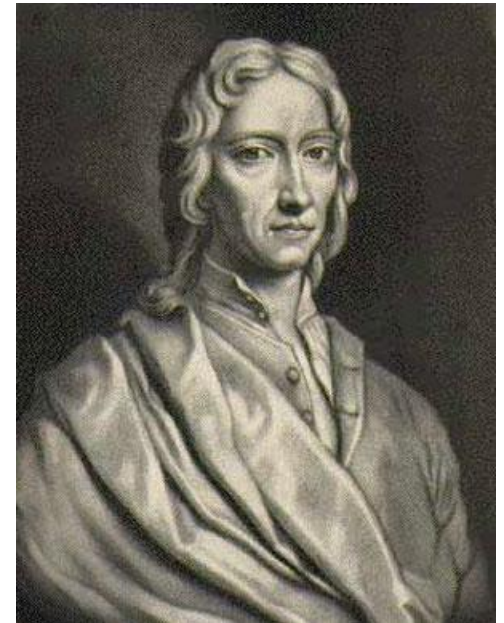
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение состояние идеального газа

Роберт Бойль (1662г)

При постоянной температуре объем,
 V , постоянной массы данного газа
обратно пропорционален его
давлению.

$$PV = k_1 T$$



Роберт Бойль, 1627 -
1691

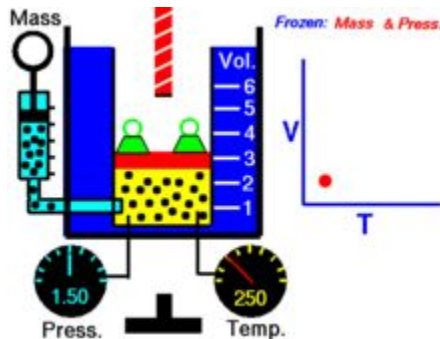
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение состояние идеального газа

Шарль (1787)

Гей-Люссак (1802)

При постоянном давлении объем
постоянной массы данного газа
прямо пропорционален его
температуре $V = k_2 T$



Морис Шарль, 1754 -
183



Жозеф Гей-Люссак, 1778 -
1850

ХИМИЧЕСКАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА

Законы идеального газа: Брайяна Маршала, Шарля, Гей-Люссака, Авагадро.

А. Авагадро (1811)

В равных объемах различных идеальных газов при одинаковых температуре и давлениях содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авагадро следует:

- 1.1 моль любого идеального газа при одинаковых температурах и давлениях занимает один и тот же объем. При нормальном давлении и температуре 0°C молярный объем равен 22,4 л.
2. Плотности двух идеальных газов при одних и тех же давлениях и температуре прямо пропорциональны их молекулярным массам.



Амедео Авогадро, 1776 - 1856

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение состояния идеального

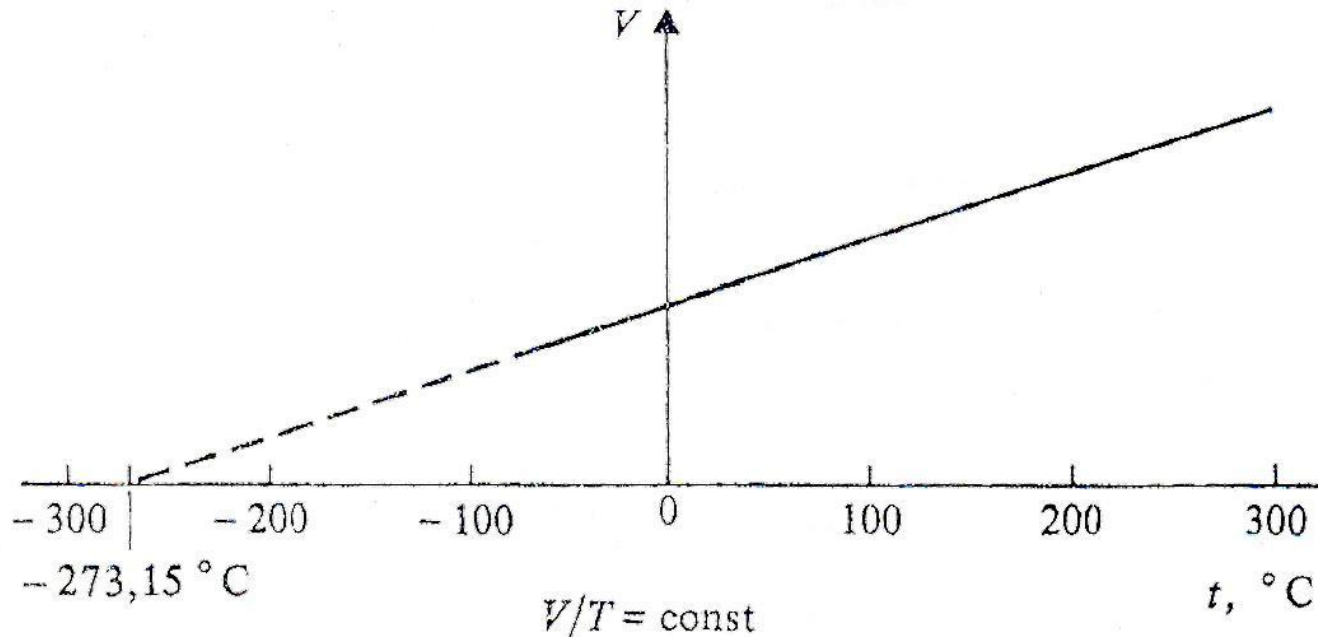
газа
Идеальный газ – математическая модель, в которой предполагается, что потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь

Свойства идеального газа:

- 1 – диаметр молекул пренебрежимо мал по сравнению со средним расстоянием между ними.
- 2 – Импульс передается только при соударениях
- 3 – Суммарная энергия частиц газа постоянна.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение состояние идеального газа



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение состояние идеального
газа

$$V = f(P, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$PV = k_1 T$$

$$V = k_2 T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{k_1}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = k_2$$

$$dV = -\frac{k_1}{P^2} dP + k_2 dT \quad \frac{k_1}{P} = V \quad k_2 = \frac{V}{T} \quad \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

$$\ln P + \ln V = \ln T + \ln C$$

$$PV = CT \Rightarrow PV = RT$$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

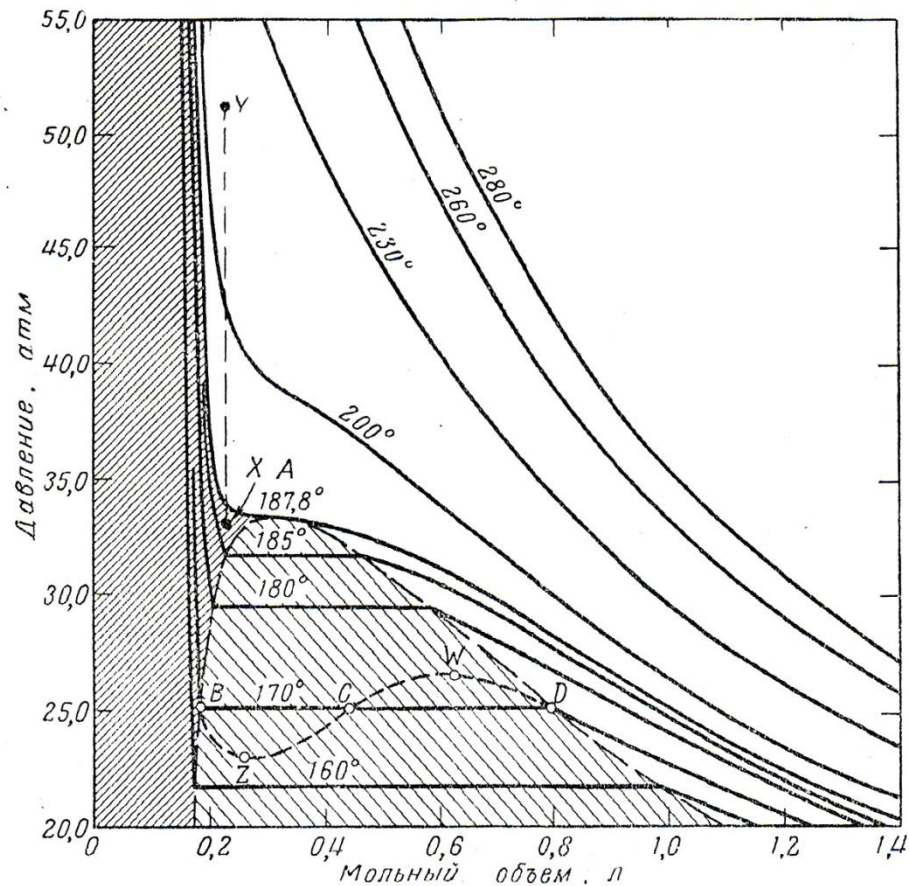
Константы, характеризующие критическое состояние

Признаки критического состояния вещества:

1. Критическому состоянию соответствуют давление и температура, при которых газ и жидкость становятся схожими настолько, что между ними нет границы раздела фаз.
2. **Критическая температура** жидкости – это наивысшая температура, при которой газ и жидкость могут существовать как отдельные фазы.
Критическое давление – это давление при критической температуре, а **критический объем** – это мольный объем при той же температуре.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

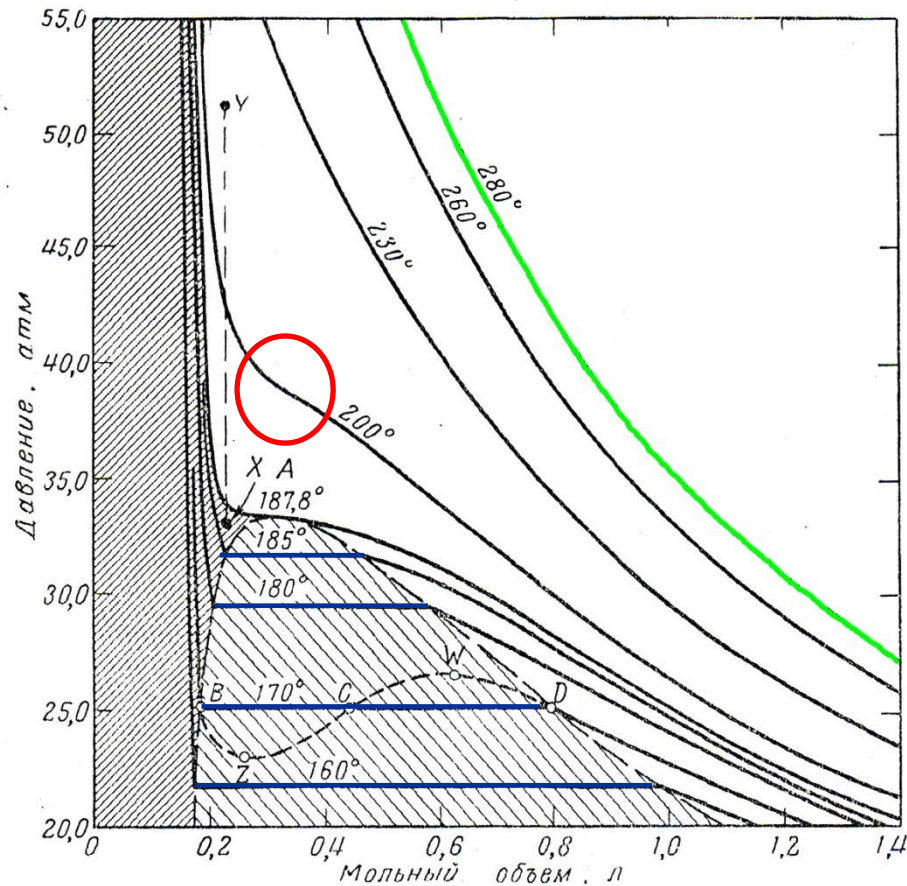
Константы, характеризующие критическое состояние



Изотермы для изопропана,
обнаруживающие существование
критической области

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

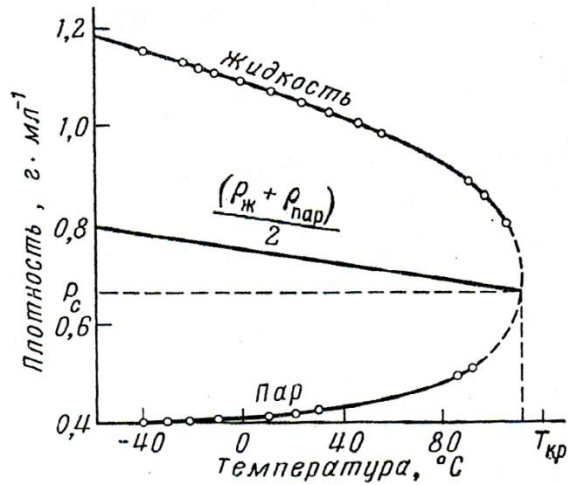
Константы, характеризующие критическое состояние



Изотермы для изопропана,
обнаруживающие существование
критической области

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Константы, характеризующие критическое состояние



Определение критического объема системы

Соотношение Кальете -
Маттаса

$$\frac{\rho_{ж} + \rho_{газ}}{2} = A \cdot T + B$$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА Уравнение Ван-дер-Ваальса

1879 г Ван – дер – Ваальс ввел положения:

- молекулы газа несжимаемы.
- молекулы газа могут взаимодействовать между собой.

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

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение Ван-дер-Ваальса

1879 г Ван – дер – Ваальс ввел положения:

- молекулы газа несжимаемы.
- молекулы газа могут взаимодействовать между собой.

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

Учет влияния эффективного давления за счет притяжения молекул

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение Ван-дер-Ваальса

1879 г Ван – дер – Ваальс ввел положения:

- молекулы газа несжимаемы.
- молекулы газа могут взаимодействовать между собой.

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

Учет уменьшения объема, в котором могут двигаться молекулы

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение Ван-дер-Ваальса

1879 г Ван – дер – Ваальс ввел положения:

- молекулы газа несжимаемы.
- молекулы газа могут взаимодействовать между собой.

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

При $V \rightarrow \infty \Rightarrow b$ и $\frac{a}{\bar{V}^2} \rightarrow 0 \Rightarrow PV = RT$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Энергия – количественная мера движения вещества.
(Клаузиус, 1867г.)

В системе различают энергии:

- Поступательная и вращательная;
- Колебательная;
- Движения электронов;
- Внутриядерная и др.

Внутренняя энергия – совокупность всех видов энергий частиц в системе.

$$U = f(P, T) \text{ или } U = f(V, T)$$

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \right]$$

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0 \right]$$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия – функция состояния системы.

Не зависит от промежуточных стадий процесса, определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Энергия не исчезает и не возникает вновь из ничего при протекании процесса, она лишь может переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Измеряется только изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

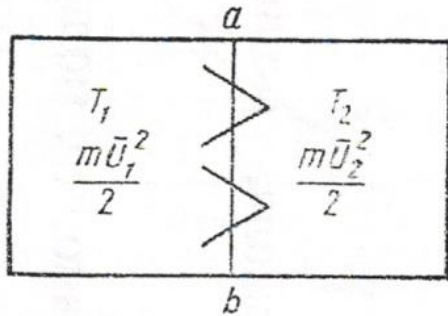
В любой неизолированной системе в результате какого-либо процесса происходит изменение энергии.

Обмен энергии с окружающей средой происходит за счет:

- Передачи тепла
- Совершения работы

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики



$Q > 0$ – получена от окружающей среды

$Q < 0$ – отдано системой в окружающую среду

Теплота – форма передачи энергии от одной части системы к другой.

Количества тепла – мера переданной энергии от одной системы к другой в результате столкновения молекул о границу их раздела.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Обмен энергии между системой и внешней средой обуславливается работой, совершаемой системой или над системой.

Элементарная работа: $\delta W = X dx$

Виды работ:

- Механическая работа $\delta W = - F_l dl$;
- Поднятие тела в поле земного тяготения $\delta W = - F_h dh$;
- Расширение газа $\delta W = PdV$;
- Поверхностного натяжения $\delta W = - \sigma ds$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Передача энергии:

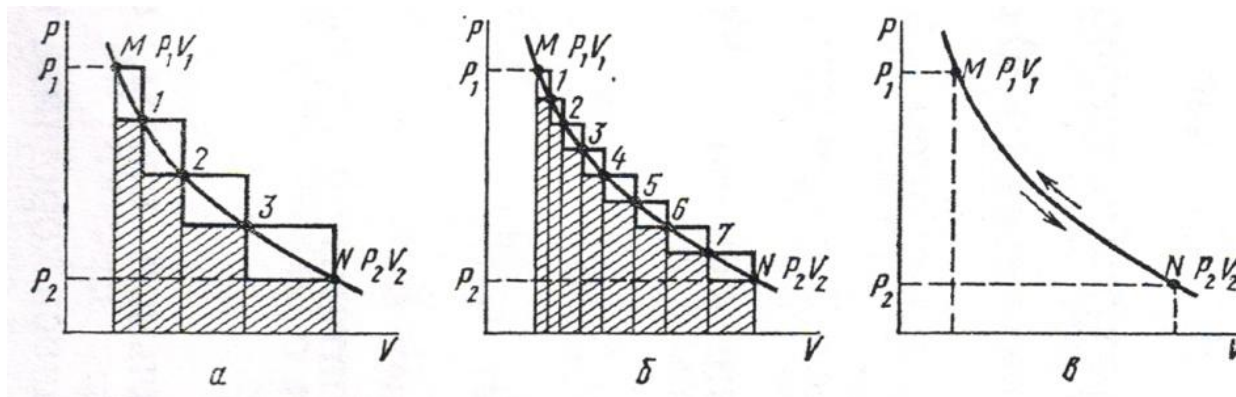
Теплота — столкновение молекул с поверхностью раздела систем в результате хаотического движения

Работа — упорядоченного движения большого количества частиц системы под действием каких-либо сил

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Равновесные (квазистатические) и
неравновесные процессы



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

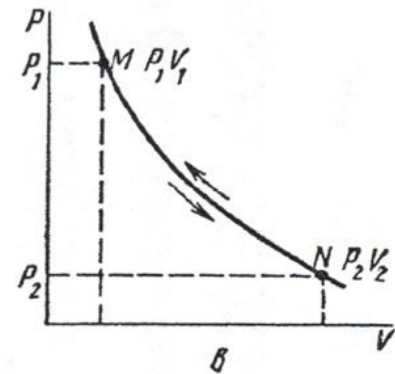
Первый закон термодинамики

При квазистатическом процессе:

$$W_{\Pi} = \sum P_i \Delta V_i$$

можно заменить на

$$W_{\Pi} = \int_{V_M}^{V_N} P dV \Rightarrow \delta W_{\Pi} = P dV$$



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Из закона сохранения энергии
следует:

$$Q = \Delta U + W$$

Для бесконечно малых
элементарных процессов:

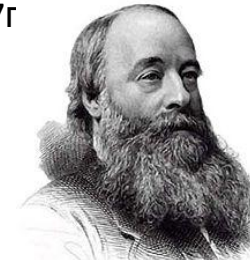
$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV + \delta W^*$$



Джулиус фон Майер,
1842г.



Герман Гельмгольц,
1847г



Джеймс
Джоуль

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная.

$$\Delta U = 0$$

Если в неизолированной системе протекает процесс, в котором поглощается Q теплоты и совершается работа W , то при этом происходит изменение внутренней энергии системы, выражаемое уравнением

$$\Delta U = Q - W$$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Изохорный процесс ($V = \text{const}$)

$$\Rightarrow \delta W = PdV = 0$$

$$\delta Q_V = dU + PdV = dU$$

$$Q_V = \Delta U$$

Изобарный процесс ($P = \text{const}$)

$$PdV = d(PV)$$

$$\Rightarrow \delta Q_P = dU + d(PV) = d(U+PV) = dH$$

$$Q_P = \Delta H$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1)$$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики

Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

$$U = \text{const} \text{ (идеальный газ)} \Rightarrow \delta Q_T = \delta W = PdV$$

$$\text{т.к. } P = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow W = \frac{RT}{V} dV = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Адиабатический процесс ($\delta Q = 0$)

$$\delta W = -dU$$

$$W = -\Delta U$$

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Тепловой эффект. Термохимия.

При отсутствии немеханической рабо

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_P = \Delta H$$

Тепловым эффектом реакции называется количество тепла, выделенное или поглощенное при протекании химической реакции в следующих условиях:

- отсутствие немеханической работы
- постоянство температуры
- постоянство объема или давления.



Г. Гесс,
1836г.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Закон Гесса. Термохимия.

Тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы при условиях:

1. Единственной работой, совершаемой системой, является работа против внешнего давления
2. Давление или объем в течение всего процесса остаются неизменными



Г. Гесс,
1836г.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термохимия.

Термохимия – раздел химической термодинамики позволяющий рассчитывать тепловые эффекты химических реакций и экспериментально их определять.

Основные методы термохимических расчетов:

- 1.Метод термохимических циклов
- 2.Метод комбинирования термохимических реакций
- 3.Метод, основанный на применении следствий из закона Гесса.

