

Физическая и коллоидная химия

- ✓ 4 лекции
- ✓ зачёт

Литература

1. Тиноко И, Зауэр К, Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. (Принципы и применение в биологических науках). М.: Техносфера, 2005.
2. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Новое знание, 2005
3. Шершавина А.А. Индивидуальные задания по коллоидной химии: учеб. пособие. - Минск : Новое знание, 2008. - 276с. : ил.
4. Зимин А.Д. Коллоидная химия. - М.: Агар, 2003г.
5. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. - М.: ГЭОТАР - Медиа, 2002.
6. г.Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976г.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: «Химия», 1975г.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: 'Химия», 1975г.

Вопросы

- 1. Предмет, задачи и разделы физической и коллоидной химии.**
- 2. Химическая термодинамика. Первый закон термодинамики.**
- 3. Термохимия. Закон Гесса.**
- 4. Второй закон термодинамики.**
- 5. Процессы в неизолированных системах. Энергии Гельмгольца и Гиббса.**
- 6. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.**

1. Предмет, задачи и разделы физической химии

Термин «физическая химия» впервые ввел **М. В. Ломоносов** в **1752 г.**, который назвал физической химией науку, «объясняющую на основании опытов физических причину того, что происходит через химические процессы в сложных телах».

Основоположником коллоидной химии принято считать Т. Грэма, выполнившего в 60-х годах XIX века первые систематические исследования коллоидных систем (золей). Главная задача современной физической химии – установление связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Главная задача коллоидной химии — развитие научных основ управления образованием, свойствами и разрушением дисперсных систем.

При решении основных задач физическая химия пользуется следующими теоретическими методами физики:

1. Термодинамический метод – применяется для исследования направленности процессов, законов химических и фазовых равновесий. Метод позволяет количественно связывать различные свойства и рассчитывать одни из этих свойств на основании опытных величин других свойств.
2. Метод статистической физики – дает возможность рассчитать свойства макроскопических тел, исходя из свойств частиц, образующих эти тела.
3. Квантово-механический метод – устанавливает способ описания и законы движения микрочастиц, а также связь величин, характеризующих частицы и системы, с физическими величинами, непосредственно измеряемыми на опыте.

Термодинамический метод: не учитывает конкретную природу веществ, квантование энергии, не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре веществ, т.е. является феноменологическим методом, устанавливающим связи между непосредственно наблюдаемыми величинами.

Поскольку термодинамический метод не связан с модельными представлениями, которые могут меняться, то он обладает большей общностью, простотой и ведет к решению конкретных задач, не требуя сведений о свойствах атомов и молекул. Однако при этом остается не раскрытым внутренний механизм явлений.

Статистический метод, основанный на учете строения вещества и квантовых эффектов, позволяет описать макроскопическое поведение системы на основе анализа процессов, происходящих на микроскопическом уровне. Этот метод составляет предмет статистической термодинамики.

В статистической термодинамике решение конкретной задачи с самого начала основано на атомно-молекулярных представлениях, что дает возможность представить механизм явлений. Этот метод позволяет дать строгое обоснование законов термодинамики и установить границы их применимости.

Физическая химия включает несколько разделов:

- Термодинамика
- Химическая кинетика и катализ
- Электрохимия

2. Химическая термодинамика. Первый закон термодинамики

Химическая термодинамика – наука, изучающая условия устойчивости систем и законы.

Термодинамика – наука о макросистемах. Она позволяет *a priori* определить принципиальную невозможность того или иного процесса.

Физические и химические явления в термодинамике исследуются с помощью основных законов термодинамики. Состояние рассматриваемых объектов в термодинамике определяется непосредственно измеряемыми величинами, характеризующими вещества; механизм процесса и сама структура вещества не рассматриваются.

В химической термодинамике изучается применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям и рассматриваются главным образом:

- 1) тепловые балансы процессов, включая тепловые эффекты физических и химических процессов;
- 2) фазовые равновесия для индивидуальных веществ и смесей;
- 3) химическое равновесие.

- ✓ Тепловые балансы составляют на основе первого закона термодинамики.
- ✓ На основе второго и третьего законов проводят анализ фазового и химического равновесий.

Изучение законов, которые описывают химические и физические равновесия, имеет огромное значение в химической термодинамике. Знание их позволяет решать задачи для производственной и научно-исследовательской работы.

Рассмотрим основные задачи:

- 1) определение условий, при которых данный **процесс становится возможным**;
- 2) нахождение **пределов устойчивости изучаемых веществ** в тех или иных условиях;
- 3) устранение **побочных реакций**;
- 4) выбор **оптимального режима процесса** (давления, концентрации реагентов и т. д.).

Химическая термодинамика



Система – тело или несколько тел, находящихся во взаимодействии между собой (диффузия, теплообмен, химическая реакция) и отделенных от окружающей среды.

Состояние системы в термодинамике определяется с помощью набора переменных, называемых параметрами состояния и характеризующих термодинамическое состояние при равновесии. Всякое изменение, происходящее в системе и связанное с изменением хотя бы одного из параметров состояния, называется термодинамическим процессом.

Системы имеют определенные границы, отделяющие их от внешней среды, и могут быть гомогенными или гетерогенными.

Гомогенная система – система, в которой все макроскопические свойства в любых ее частях имеют одно и то же значение или непрерывно меняются от точки к точке. Примеры: ненасыщенные растворы, пар, газовые смеси. Составленные части гомогенной системы не могут быть выделены из нее с помощью простых механических приемов (фильтрования, отбора и т. д.).

Гетерогенная система – система, составные части которой отделены друг от друга видимыми поверхностями раздела, на которых происходят резкие скачкообразные изменения какого-либо свойства. Примеры: насыщенный раствор какой-либо соли, находящийся в равновесии с кристаллами этой соли, две несмешивающиеся жидкости и т. д.).

Термодинамическая система – совокупность тел, которые могут энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом. Таким образом, окружающий мир термодинамика делит на две части:

- систему – любой материальный объект, выделенный для исследования,
- окружающую среду.

Система отделена от окружающей среды граничной (контрольной) поверхностью, реально существующей или воображаемой. Термодинамическая система всегда является макроскопической и находится в состоянии термодинамического равновесия (в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет стационарных потоков вследствие действия каких-нибудь внешних источников).

По способу взаимодействия системы с окружающей средой (иначе, по пропускной способности граничной поверхности) или другими системами различают:

- а) **изолированные системы**, которые не обмениваются энергией и веществом;
- б) **закрытые системы**, которые не обмениваются веществом, но обмениваются энергией;
- в) **открытые системы**, в которых имеет место обмен веществом и энергией.

Влияние свойств внешней среды на свойства системы зависят от перечисленных свойств граничной поверхности. Внешняя среда выполняет при этом роль источника или поглотителя энергии и вещества, обладающего неограниченной емкостью.

Термодинамические параметры – физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы:

- ✓ Температура
- ✓ Объем
- ✓ Плотность
- ✓ Давление
- ✓ Масса
- ✓ Намагниченность
- ✓ электрическая поляризация
- ✓ теплоемкость при постоянном объеме и другие, т. е. любые признаки, имеющие количественную меру и относящиеся к системе в целом или к ее макроскопическим частям.

Величины, количественно выражающие термодинамические свойства (параметры), называют также ***термодинамическими переменными***.

Поскольку все они взаимосвязаны, их разделяют на независимые переменные и функции. Такое деление эквивалентно делению математических величин на аргументы и функции.

Параметры, поддающиеся прямому измерению, считаются основными (температура, давление, плотность, объем, концентрация).

Внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и другие аналогичные параметры считаются функциями основных параметров.

В любой ТДС обязательно протекают процессы, которые могут быть:

- ✓ равновесными,
- ✓ неравновесными,
- ✓ обратимыми,
- ✓ необратимыми.

Если в ТДС определенное свойство системы не будет изменяться во времени, т. е. оно будет одинаковым во всех точках объема, то такие процессы – равновесные.

В неравновесных процессах свойство системы будет изменяться во времени без воздействия окружающей среды.

Обратимые процессы – процессы, в которых система возвращается в первоначальное состояние.

Необратимые – когда система не возвращается в первоначальное состояние.

Функции могут зависеть от пути процесса. Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути процесса, – **функции состояния**; внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие – **полные дифференциалы**.

Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и зависят от пути процесса, не являются функциями состояния и не являются полными дифференциалами **Q, A**.

Функции можно разделить на две группы:

- экстенсивные
- интенсивные

Экстенсивное свойство системы прямо пропорционально массе системы и обладает аддитивностью (можно складывать): V , H , $U_{\text{вн}}$, S , G , F .

Интенсивное свойство системы не зависит от массы системы и не обладает свойством аддитивности: Q , A , T , P .

Давление – параметр состояния, определяемый силой, действующей в теле на единицу площади поверхности по нормали к ней. Оно характеризует взаимодействие системы с внешней средой.

Температура определяет меру интенсивности теплового движения молекул.

Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии, – **уравнение состояния**.

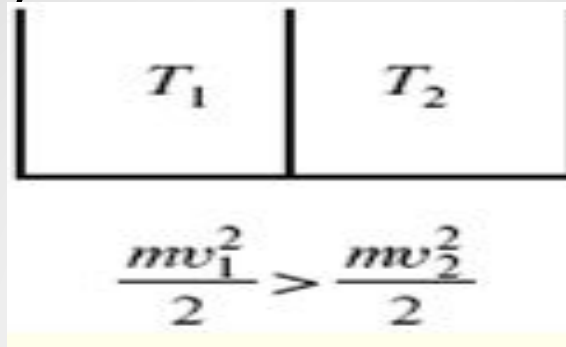
Вследствие взаимосвязи между свойствами системы для определения ее состояния достаточно указать лишь некоторое число свойств. Так, состояние газа можно считать заданным, если указаны два параметра, например, температура и объем, а значение третьего параметра – давления – можно определить из уравнения состояния

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

$$\varphi(P, V, T) = 0.$$

Графически это уравнение является уравнением поверхности, построенной на трех взаимно перпендикулярных осях, каждая из которых соответствует одному термодинамическому параметру. Таким образом, **термодинамическая поверхность** – геометрическое место точек, изображающих равновесные состояния системы в функциях от термодинамических параметров.

Пусть дан изолированный сосуд, который разделен полупроницаемой перегородкой. В первой части сосуда температура T_1 , во второй – температура T_2 ; $T_1 > T_2$.



Молекулы, ударяясь о полупроницаемую перегородку, будут отдавать часть энергии, а другие – принимать ее, без механического перемещения.

Форма передачи энергии от одной части системы к другой называется **теплотой Q** . Мера переданной энергии от одной системы к другой – **количество теплоты**. Q не является функцией состояния и не является полным дифференциалом ΔQ .

Работа процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому.

Обмен энергией между системой и внешней средой обуславливается работой, совершаемой этой системой:

$$A = PdV.$$

Работа (A) определяется суммой произведений сил, действующих на систему сил (давления и изменения объема). Работа не является полным дифференциалом, ΔA .

Если протекают равновесные процессы, то работа равновесного процесса будет максимальной величиной, по сравнению с неравновесным процессом

$$\Delta A_{\text{равн}} > \Delta A_{\text{неравн}}.$$

Если телу сообщают определенное количество теплоты, то это значит, что тело надо нагреть, а охладить систему – произвести действие, обратное нагреванию, т. е. отвести энергию.

Внутренняя энергия системы **$U_{вн}$** складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движений атомов и атомных групп, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия.

$U_{вн}$ является полным дифференциалом, она не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояний системы, она однозначно непрерывна и конечна. Абсолютное значение **$U_{вн}$** определить нельзя, можно определить только ее изменения.

Q и **A** качественно и количественно характеризуют форму передачи энергии, взаимосвязь между **Q** , **A** , **$U_{вн}$** устанавливает первый закон термодинамики.

Существование не изменяющихся во времени термодинамических систем вводится постулатом о термодинамическом равновесии (*первое исходное положение термодинамики*). Согласно этому постулату **любая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может.**

Этот постулат определяет границы применимости термодинамики, исключая из рассмотрения системы, для которых равновесное состояние невозможно, а также все явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями от равновесного состояния.

Фаулер в 1931 г. сформулировал принцип термического равновесия или постулата о температуре: **если две системы А и В находятся порознь в термическом равновесии с третьей системой С, то они состоят в термическом равновесии между собой.**

Постулат о температуре утверждает, что существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура. Равенство температур двух или нескольких систем – необходимое условие их равновесия между собой. Температура является тем внутренним параметром, который наряду с внешними параметрами должен определить состояние термодинамического равновесия.

Второе исходное положение термодинамики или нулевой закон термодинамики:

Величина, выражающая состояние внутреннего движения равновесной системы, имеющая одно и то же значение у всех частей сложной равновесной системы независимо от числа частиц в них и определяемая внешними параметрами и энергией, относящимися к каждой такой части, называется температурой.

Иногда функциональную связь энергии и температуры основывают на постулате: **при заданных внешних параметрах энергия системы является монотонной функцией температуры.**

Эту формулировку называют третьим постулатом (исходным положением) термодинамики.

Энергия (от греческого *energeia* – действие, деятельность) – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.

Любая система обладает полной энергией, которую можно разделить на ***внешнюю и внутреннюю.***

Внешняя энергия системы складывается из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил. Остальная часть энергии системы называется внутренней энергией.

Внутренняя энергия U является внутренним параметром системы, и при равновесии ее величина будет определяться внешними параметрами a_i и температурой, т. е. внутренняя энергия является функцией внешних параметров и температуры T :

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_i; T)$$

Движение системы как целого и изменение потенциальной энергии от такого движения в термодинамике не рассматривается. Поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия.

При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. Возможны два способа передачи энергии от системы к внешним телам. Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называют **работой**. Вторым способом передачи энергии – без изменения внешних параметров, но с изменением нового термодинамического параметра энтропии – называют **теплотой**, а сам процесс передачи – теплообменом.

Система обладает определенным запасом энергии. Теплота же и работа проявляются только при процессе, когда происходит обмен энергией. Поэтому теплота и работа являются функциями процесса и система не обладает «запасом» работы или теплоты. Работа и теплота отличны от нуля только при процессе, в котором участвует система.

Теплота и работа, как и внутренняя энергия, измеряются в одних единицах (Дж), они не являются равноценными.

Первый закон термодинамики является математическим выражением закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам.

Он был установлен в результате экспериментальных и теоретических исследований, завершающим этапом которых явилось открытие энергетической эквивалентности теплоты и работы. Энергетическая эквивалентность теплоты и работы (т. е. возможность измерения и сравнения их количеств в одних и тех же единицах) была доказана Ю.Р. Майером (1842 г.) и, самое главное, опытами Дж. Джоуля (1843 г.).

Формулировки первого закона термодинамики:

1. Общий запас энергии в изолированной системе остается постоянным.
2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
3. Невозможно построить вечный двигатель первого рода, который бы давал механическую энергию, не затрачивая на это определенное количество молекулярной энергии.
4. Количество теплоты, подводимое к системе, расходуется на изменение ***Uвн*** и совершаемую работу.
5. ***Uвн*** – функция состояния, т. е. она не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

В термодинамике применяется следующая формулировка закона сохранения энергии: Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы – внутренняя энергия. Мерой изменения внутренней энергии является количество поступившей в систему теплоты и совершаемая ею работа:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Изменение внутренней энергии системы при ее переходе из первого состояния во второе, связанное с изменением внешних параметров системы (W) и не связанное с изменением внутренних параметров (Q), равно алгебраической сумме теплоты Q и работы W .

$$\mathbf{W = PdV}$$

Рассмотрим изохорный процесс ($V = \text{const}$):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0,$$

$$dU = \delta Q_V,$$

В изохорном процессе, когда системой выполняется только работа расширения, подводимая к системе теплота идет на увеличение внутренней энергии.

В изобарном процессе ($P = \text{const}$) и работа расширения не равна нулю:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \cdot (V_2 - V_1) = P \Delta V$$

Если система – идеальный газ, то

$$PV = nRT$$

$$W = P \cdot (V_2 - V_1) = P \Delta V = nR(T_2 - T_1) = nR \Delta T .$$

Для одного моля идеального газа при повышении его температуры на 1 К при постоянном давлении работа расширения равна универсальной газовой

постоянной: $W = R = 8,31447 \text{ Дж}$

Для адиабатического процесса

$$\delta Q = 0; \quad Q = 0$$

и уравнение первого закона термодинамики принимает вид

$$dU + \delta W = 0, \quad dU = -\delta W = -PdV$$

т. е. положительная работа будет совершаться за счет убыли внутренней энергии системы.

Джоуль установил, что внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры и не зависит от объема и давления:

$U = f(T)$ – закон Джоуля

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0.$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V,$$

C_V – изохорная теплоемкость.

Теплоемкость идеального газа не зависит от температуры, а C_V – молярная теплоемкость, получим для адиабатического процесса с одним молем идеального газа:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \cdot (T_1 - T_2) = -C_V \Delta T$$

Для изотермического процесса ($T = \text{const}$) работа расширения идеального газа, для которого $PV = nRT$, будет равна

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT d \ln V = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Внутренняя энергия простой закрытой системы (система может выполнять только работу расширения) является функцией двух независимых переменных (параметров состояния):

$$U = f(T, V), \quad U = f(T, P), \quad U = f(V, P)$$

Если независимыми переменными выбрать T и V , то полный дифференциал U запишется следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\delta \underline{Q} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

$$\delta \underline{Q} = C_V dT + l dV .$$

$$\left(\frac{\partial \underline{Q}}{\partial V} \right)_T = l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P, \quad \left(\frac{\partial \underline{Q}}{\partial T} \right)_V = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T$ называют теплотой изотермического расширения тела; величина $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$ есть теплоемкость

Энтальпия (H) определяется тождеством

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP = (\delta Q - PdV) + PdV + VdP$$
$$dH = \delta Q + VdP.$$

Рассматривая H как функцию независимых переменных T и P, получим выражение для дифференциала энтальпии:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \delta Q + VdP$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

Величину $(\partial Q/\partial P)_T$ называют теплотой изотермического сжатия.

Теплоемкости C_P и C_V - важнейшие термодинамические параметры, с помощью которых вычисляют изменение термодинамических функций с изменением температуры.

Отношение количества теплоты δQ , полученной системой (веществом) при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры dT системы (вещества) называется теплоемкостью (символ C , единица измерения Дж/К):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Различают теплоемкость при постоянном объеме (C_V) и теплоемкость при постоянном давлении (C_p), если процесс проводят при постоянном объеме или постоянном давлении. Теплоемкость при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме.

При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии, так как в ходе реакции связи в исходных веществах разрушаются и образуются новые связи в продуктах реакции с другой энергией. Изменение внутренней энергии при химических реакциях может происходить только путем теплообмена (поглощения или выделения теплоты) и совершения работы. Работа химических реакций невелика и ее можно вычислить. Теплоты же реакций бывают значительными и их необходимо учитывать при проектировании установок и при работе в лаборатории.

Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты реакций, называют **термохимией**.

3. Термохимия. Закон Гесса

В химии чаще совершаются процессы при постоянном давлении, чем при постоянном объеме. Если при этом совершается только работа расширения ($P = \text{const}$), то первый закон термодинамики можно записать следующим образом:

$$\delta Q_p = dU + PdV = d(U + PV) = dH$$

$$Q_p = \Delta_r H$$

где $\Delta_r H$ – изменение энтальпии реакции.

При проведении реакции при постоянном объеме ($V = \text{const}$)

$$Q_v = \Delta_r U$$

где $\Delta_r U$ – изменение внутренней энергии реакции.

Теплоту Q_p , выражаемую соотношением, называют тепловым эффектом реакции при постоянном давлении или энтальпией реакции; а теплоту Q_v , выражаемую соотношением, – тепловым эффектом реакции при постоянном объеме.

Если реакция протекает необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, а продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяемую или поглощаемую в таком процессе, называют **тепловым эффектом химической реакции**.

В 1840 г. русский академик Г.И. Гесс опытным путем установил, что тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания (промежуточных стадий), а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы (т. е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции) – **закон Гесса**.

Энтальпия реакции $\Delta_r H$ может быть больше нуля ($\Delta_r H > 0$) – такие реакции называются **эндотермическими** реакциями (с поглощением теплоты) – и меньше нуля ($\Delta_r H < 0$) – такие реакции называются **экзотермическими** реакциями (с выделением теплоты).

Первое следствие из закона Гесса.

Энтальпия реакции (тепловой эффект химической реакции) равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции минус сумма энтальпий (теплот) образования исходных веществ.

Для реакции



$$\Delta_r H = (v_3 \Delta_f H_3 + v_4 \Delta_f H_4) - (v_1 \Delta_f H_1 + v_2 \Delta_f H_2)$$

Состояние системы, при котором значение термодинамической функции принимается за начало ее отсчета, называют **стандартным состоянием**.

Стандартное состояние вещества в соответствии с рекомендациями ИЮПАК выбрано следующим образом:

а) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы;

б) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (P°) равно 1 бар ($P^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$);

в) для газообразных веществ в качестве стандартного состояния выбирают гипотетическое состояние в виде идеальных газов при давлении 1 бар, а их энтальпии равны энтальпиям реальных газов;

г) для жидких и твердых (кристаллических) веществ в качестве стандартных выбирают их наиболее устойчивые физические состояния при данной температуре и давлении 1 бар. Исключения сделаны для фосфора и олова, стабильные модификации которых – ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова – труднодоступны, поэтому за стандартное состояние принимают белый фосфор и белое олово (δ -олово).

Для проведения термодинамических расчетов необходимы данные о термодинамических свойствах веществ при любой температуре, поэтому удобно задать некоторое значение температуры T_0 , которое принимают за начало отсчета. В качестве T_0 используют температуру, равную 298,15 К (для краткости 298 К).

Вещества в стандартном состоянии при температуре T_0 находятся в стандартных условиях.

Стандартной энтальпией образования вещества называют изобарный тепловой эффект химической реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующих простых веществ при условии, что как рассматриваемое сложное вещество, так и простые вещества находятся в стандартных состояниях.

$$\Delta_f H^\circ$$

$$\Delta_f H^\circ(298), \Delta_f H_{298}^\circ, \Delta H_{f, 298}^\circ$$

Для простых веществ в стандартном состоянии

$$\Delta_f H_T^\circ = 0$$

Второе следствие из закона Гесса.

Энтальпия реакции равна разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции.

Стандартной теплотой сгорания называют тепловой эффект процесса сгорания, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии.

$$\Delta_c H^\circ$$



$$\Delta_r H^\circ = \left(\nu_1 \Delta_c H_1^\circ + \nu_2 \Delta_c H_2^\circ \right) - \left(\nu_3 \Delta_c H_3^\circ + \nu_4 \Delta_c H_4^\circ \right)$$

Третье следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект разложения химического соединения равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования. Разложение и образование соединения можно представить в виде цикла, изменение функции состояния в котором, как известно, равно нулю.

Четвертое следствие из закона Гесса.

Если из различных исходных веществ получаются одни и те же продукты, то разность тепловых эффектов этих двух реакций равна тепловому эффекту перехода одного исходного вещества в другое. Если же, наоборот, из одинаковых исходных веществ образуются различные продукты, то разность между тепловыми эффектами этих реакций равна тепловому эффекту перехода одного конечного продукта в другой.

Пятое следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе, равен сумме энергий связи исходных веществ минус сумма энергий связи продуктов реакции:

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \varepsilon_i (\text{исходные вещества}) - \sum \nu_i \varepsilon_i (\text{продукты})$$

4. Второй закон термодинамики

Процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий, называются **самопроизвольными**. Они обладают определенными характерными признаками:

1. В этих процессах часть энергии переходит в теплоту. Обратного самопроизвольного процесса превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии никогда не наблюдается.

2. Данные процессы можно использовать для получения работы. По мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.

3. В самопроизвольном процессе конечное состояние более вероятно, чем исходное.

4. Самопроизвольные процессы термодинамически необратимы.

Несамопроизвольными называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне.

Хотя общая энергия остается постоянной, при самопроизвольном процессе происходит перераспределение энергии, ее **диссипация** – переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов и в итоге – в теплоту

При самопроизвольном процессе энергия рассеивается, из более упорядоченной формы переходит в беспорядочное движение молекул.

Обратный процесс превращения хаотического движения молекул в упорядоченное маловероятен; чтобы он произошел, необходимо затратить работу.

Второй закон термодинамики гласит:

существует аддитивная функция состояния системы – энтропия (S), которая следующим образом связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ для обратимых процессов;}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ для необратимых процессов.}$$

Объединенный первый и второй законы термодинамики и называется фундаментальным уравнением термодинамики:

$$dU = \delta Q - PdV, \text{ а } \delta Q = TdS$$

$$dU = TdS - PdV.$$

Третий закон термодинамики, установленный в 1906 г. В. Нернстом (третий закон термодинамики называют также тепловой теоремой Нернста).

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T=0\text{K}$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Третий закон термодинамики

равносилен условию:

энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю – постулат Планка.

Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Значения стандартных энтропий веществ могут быть вычислены:

$$S_{298}^{\circ} = S^{\circ}(298)$$

- ✓ значение стандартной энтропии вещества увеличивается при повышении массы частицы (у частиц с большей массой больше возможных квантовых состояний);
- ✓ стандартная энтропия ниже в ковалентно связанных твердых веществах с прочными, пространственно направленными связями (алмаз по сравнению с графитом);
- ✓ стандартные энтропии газов (за исключением водорода) близки по величине и обычно значительно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности (поскольку газы менее упорядочены, чем жидкости или твердые вещества);
- ✓ стандартная энтропия уменьшается при растворении газа в воде или других растворителях;
- ✓ энтропия возрастает при растворении твердого вещества или жидкости в воде или других растворителях.

5. Процессы в неизолированных системах. Энергии Гельмгольца и Гиббса.

Система может совершать различные виды работы, как в отдельности, так и суммарно:

- а) известную уже работу расширения
- б) механическую против силы или кинетическую
- в) работу изменения поверхности системы

Необходимо найти функцию состояния, изменение которой бы соответствовало работе изотермического процесса системы при любых условиях.

Объединим аналитические выражения для первого и

$$dA = dQ - dU$$

второго законов термодинамики:

$$dS \geq \frac{dQ}{dT}$$

$$dA \leq TdS - dU$$

т.е. для равновесного процесса

$$dA_{\text{равн}} = TdS - dU$$

а для неравновесного процесса

$$dA_{\text{неравн}} < TdS - dU$$

Следовательно:

$$dA_{\text{равн}} > dA_{\text{неравн}}$$

и система может совершать максимальную работу, если протекает равновесный процесс.

Для того чтобы найти функцию состояния, изменение которой равно максимальной работе изотермического процесса, необходимо выражение для объединенного I и II законов преобразовать так, чтобы температура стала независимой переменной.

$$d(TS) = SdT - TdS$$

и подстановка

$$TdS = -d(TS) + SdT$$

дает:

$$dA_{\text{полн.}} = -d(U - TS) - SdT$$

Выражение, стоящее в круглых скобках, имеет свойства функции состояния и носит название **энергия Гельмгольца**.

$$F \equiv U - TS$$

при $T = \text{Const}$ $dA_{\text{полн.}} = -dF$

т.е. максимальная положительная работа изотермического процесса равна убыли энергии Гельмгольца системы.

Поскольку

$$dF = dU - TdS - SdT$$

то подстановка в объединенное уравнение I и II закона дает

$$dF \leq -SdT - dA$$

Очевидно, что если неизолированная изотермическая система не совершает работу

$$(dA = 0), \text{ то } dF \leq 0$$

т.е. в этом случае самопроизвольный неравновесный процесс может идти только в сторону уменьшения энергии Гельмгольца системы, а равновесие наступает когда энергия Гельмгольца принимает минимальное значение ($dF = 0$).

Если система совершает только работу расширения ($dA = pdv$), то коэффициент объемного термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

изотермическая сжимаемость

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

По определению

$$G \equiv H - TS$$

$$F \equiv U - TS$$

Отсюда: $G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$, $F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

Эти уравнения позволяют найти связь между максимальной работой процесса, протекающего равновесно, и тепловым эффектом этого же процесса.

Для обратимого изотермического процесса перехода системы из состояния 1 в состояние

2 при $p = \text{Const}$ имеем: $\rightarrow \rightarrow$

$$G_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p$$
$$G_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p$$

Отсюда $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$ $G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p \right]$

•

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

Последние два уравнения носят название уравнений Гиббса-Гельмгольца и связывают максимальные работы равновесных процессов с тепловыми эффектами неравновесных процессов, протекающих между теми же начальным и конечным состояниями, но без совершения работы или с совершением только работы расширения.

6. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА

Фаза в термодинамике определяется как совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии.

Переход вещества из одной фазы в другую называют **фазовым переходом или фазовым превращением**. Фазовый переход связан с качественными изменениями свойств вещества.

Компоненты – индивидуальные вещества, концентрации которых независимы и могут выразить изменение в составе любой фазы данной системы.

В зависимости от числа компонентов различают системы однокомпонентные, двухкомпонентные (бинарные системы), трехкомпонентные (тройные системы) и многокомпонентные.

Рассмотрим однокомпонентную закрытую систему, состоящую из двух фаз: фаза 1 и фаза 2. Пусть G_1 и G_2 – молярные энергии Гиббса соответствующих фаз. Предположим, что при постоянных температуре и давлении ($P, T = \text{const}$) dn молей вещества перешло из одной фазы в другую: масса фазы 1 изменилась на dn_1 , а масса фазы 2 – на dn_2 .

В результате такого перехода изменение энергии Гиббса системы будет равно:

$$dG = G_1 dn_1 + G_2 dn_2$$

Но так как система закрытая, то

$$dn_1 + dn_2 = 0, \text{ или } dn_2 = -dn_1,$$

$$dG = (G_1 - G_2) dn_1.$$

Если в системе при $T, P = \text{const}$ устанавливается равновесие, то

$$dG = 0, \quad (G_1 - G_2) dn_1 = 0$$

но по условию $dn_1 \neq 0$, следовательно:

$$G_1 = G_2$$

в состоянии равновесия при $T, P = \text{const}$ молярные энергии Гиббса двух фаз одинаковы.

Если в системе не установилось равновесие (происходит направленный переход вещества из одной фазы в другую), то

$$dG < 0, \\ (G_1 - G_2) dn_1 < 0.$$

Если $dn_1 < 0$ (масса фазы 1 уменьшается), то

$$(G_1 - G_2) > 0, \\ G_1 > G_2.$$

Вещество в гетерогенной системе переходит из фазы, в которой молярная энергия Гиббса больше, в фазу, в которой молярная энергия Гиббса меньше.

Если изменить температуру и давление равновесной системы, то молярные энергии Гиббса фаз также изменятся и станут равными:

$$\dot{G}_1 + dG_1, \quad G_2 + dG_2$$

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$$

Чтобы при изменении температуры и давления равновесие фаз в гетерогенной системе не нарушилось, изменение молярной энергии Гиббса одной фазы должно равняться изменению молярной энергии Гиббса другой фазы.

Уравнения полных дифференциалов молярных энергий Гиббса в равновесных фазах 1 и 2:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP \quad \text{и} \quad dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

Превращение фаз рассматривалось как равновесное и изотермическое, то

$$S_2 - S_1 = \Delta_{\text{tr}} S = \frac{\Delta_{\text{tr}} H}{T}$$

где $\Delta_{\text{tr}} H$ – молярная теплота фазового превращения, поглощаемая (или выделяемая) при переходе 1 моля вещества из одной фазы в другую при температуре T .

Изменение молярного объема при переходе 1 моля вещества из одной фазы в другую равно:

$$V_2 - V_1 = \Delta_{\text{тр}} V$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{тр}} H}{T \Delta_{\text{тр}} V}$$

Уравнение является термодинамическим уравнением, описывающим зависимость температуры фазового перехода от давления, и называется **уравнением Клапейрона–Клаузиуса**.

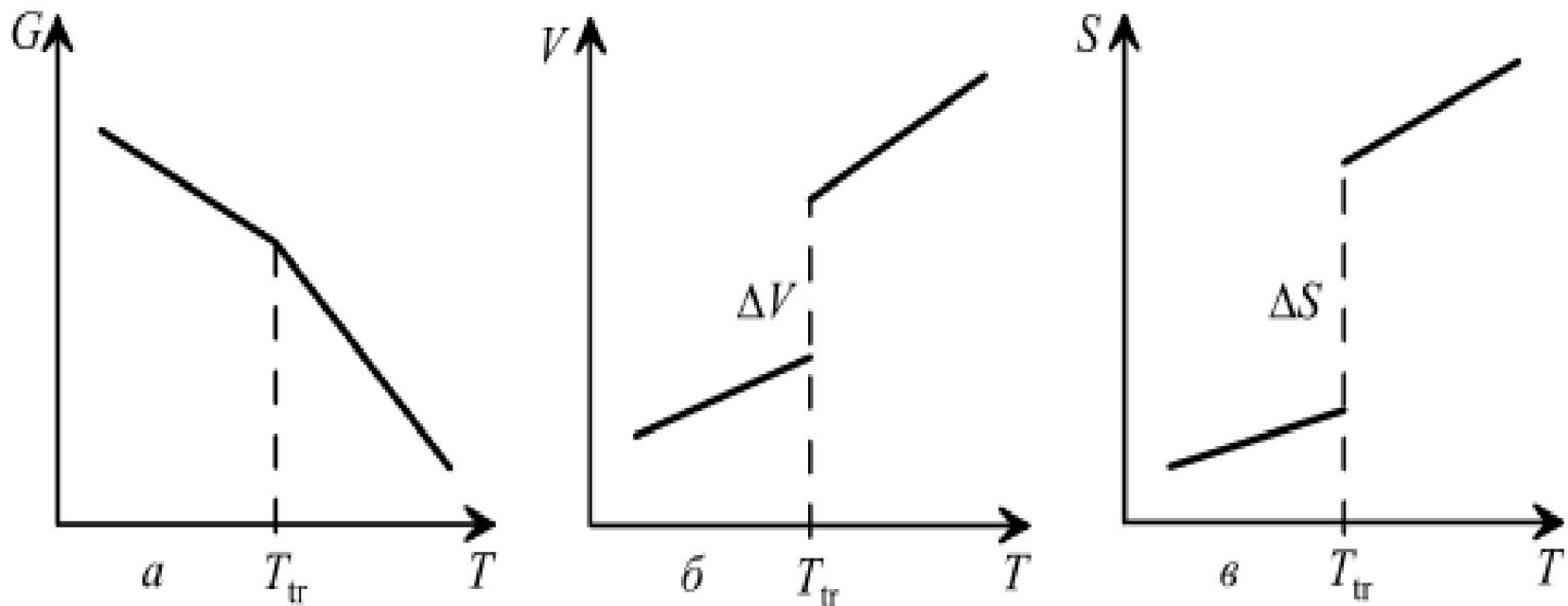
Фазовые превращения или фазовые переходы – это переходы вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Значение температуры, давления или каких-либо других параметров, при которых происходит фазовый переход, называют точкой фазового перехода. Различают переходы первого и второго рода.

При фазовых переходах первого рода (плавление, испарение, сублимация, переход из одной кристаллической модификации в другую) скачком меняются свойства, выражаемые первыми производными энергии Гиббса по температуре, давлению и другим параметрам, при непрерывном изменении этих параметров.

Наиболее часто в термодинамике рассматривают изменение (скачок) энтропии и объема:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Температурные зависимости энергии Гиббса, энтропии и объема при фазовых переходах первого рода

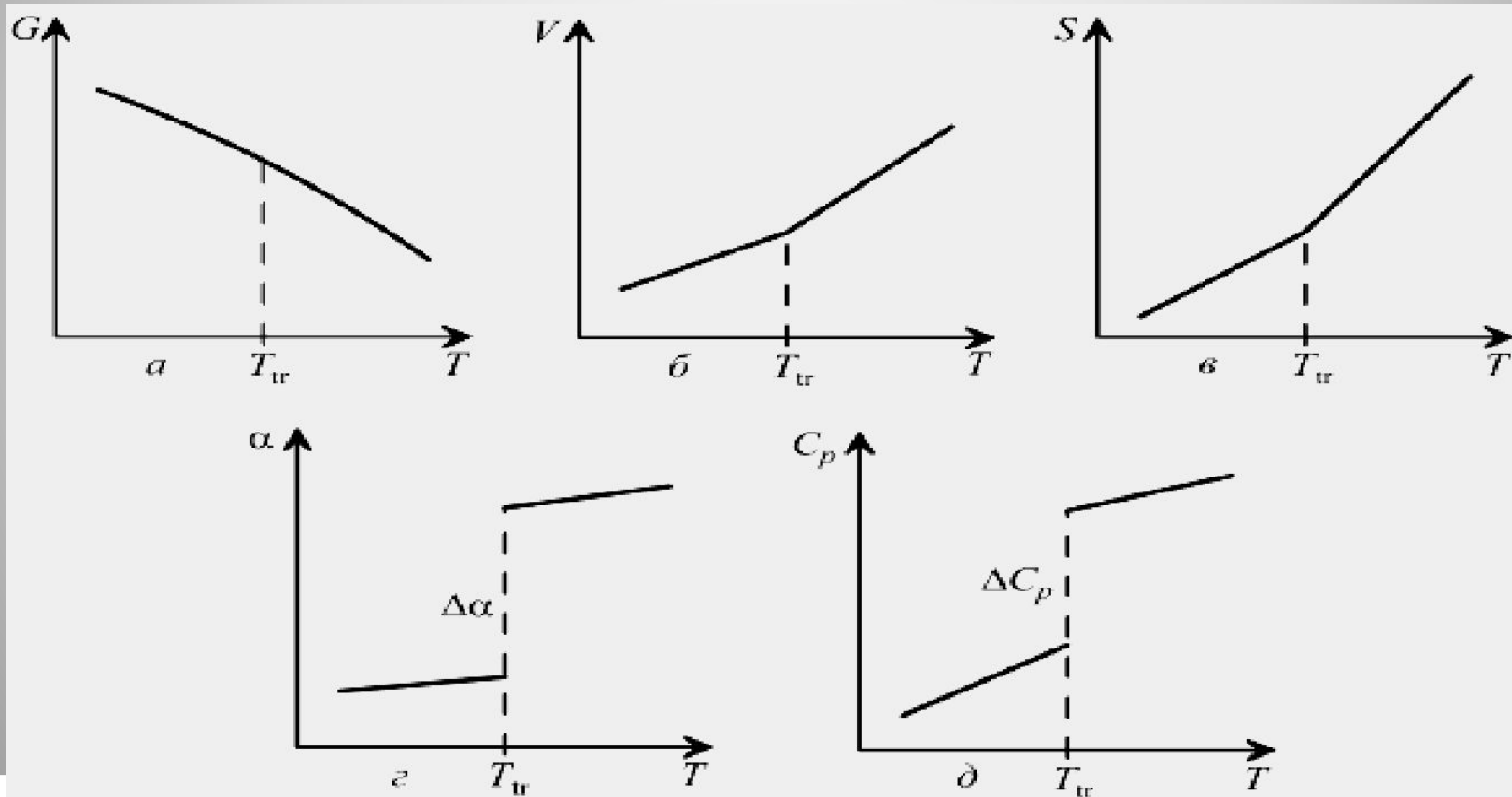


При фазовых переходах первого рода в единице массы выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое теплотой фазового перехода $\Delta_{tr}H$. Для фазовых переходов первого рода характерны перегрев (переохлаждение) одной из фаз, необходимый для образования зародышей другой фазы и протекания фазового перехода с конечной скоростью. Одна и та же фаза может существовать по обе стороны от точки перехода, поэтому в точке фазового перехода первого рода энергия Гиббса как функция параметров состояния непрерывна.

При фазовых переходах второго рода первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению (энтропия, объем) непрерывны, а вторые производные (теплоемкость, термодинамические термодинамические коэффициенты расширения и сжатия) при непрерывном изменении параметров состояния меняются скачком:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\chi V.$$

Зависимости термодинамических параметров от температуры в области фазового перехода второго рода:



Теплота при фазовых переходах второго рода не поглощается и не выделяется. К фазовым переходам второго рода относятся:

переход парамагнетик – ферромагнетик, сопровождаемый появлением макроскопического магнитного момента;

переход параэлектрик – сегнетоэлектрик с появлением спонтанной поляризации вещества;

парамагнетик – анти-ферромагнетик, сопровождаемый антиферромагнитным упорядочением;

переход металлов и сплавов из нормального в сверхпроводящее состояние;

переход ^3He и ^4He в сверхтекучее состояние.

Л.Д. Ландау предложил общую трактовку фазовых переходов как точек изменения симметрии: выше точки перехода система обычно обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.