

# *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**.

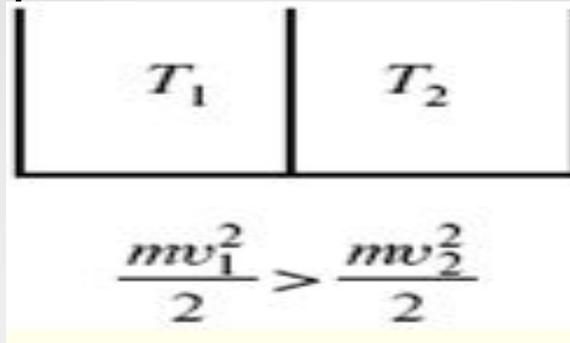
Вследствие взаимосвязи между свойствами системы для определения ее состояния достаточно указать лишь некоторое число свойств. Так, состояние газа можно считать заданным, если указаны два параметра, например, температура и объем, а значение третьего параметра – давления – можно определить из уравнения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

**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,  $\Delta A$ .

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 ***U<sub>вн</sub>*** и совершаемую работу.
5. ***U<sub>вн</sub>*** – 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  $\delta Q$ , 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 ( $P^\circ$ ) 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 ( $\delta$ -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:

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

## 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**.

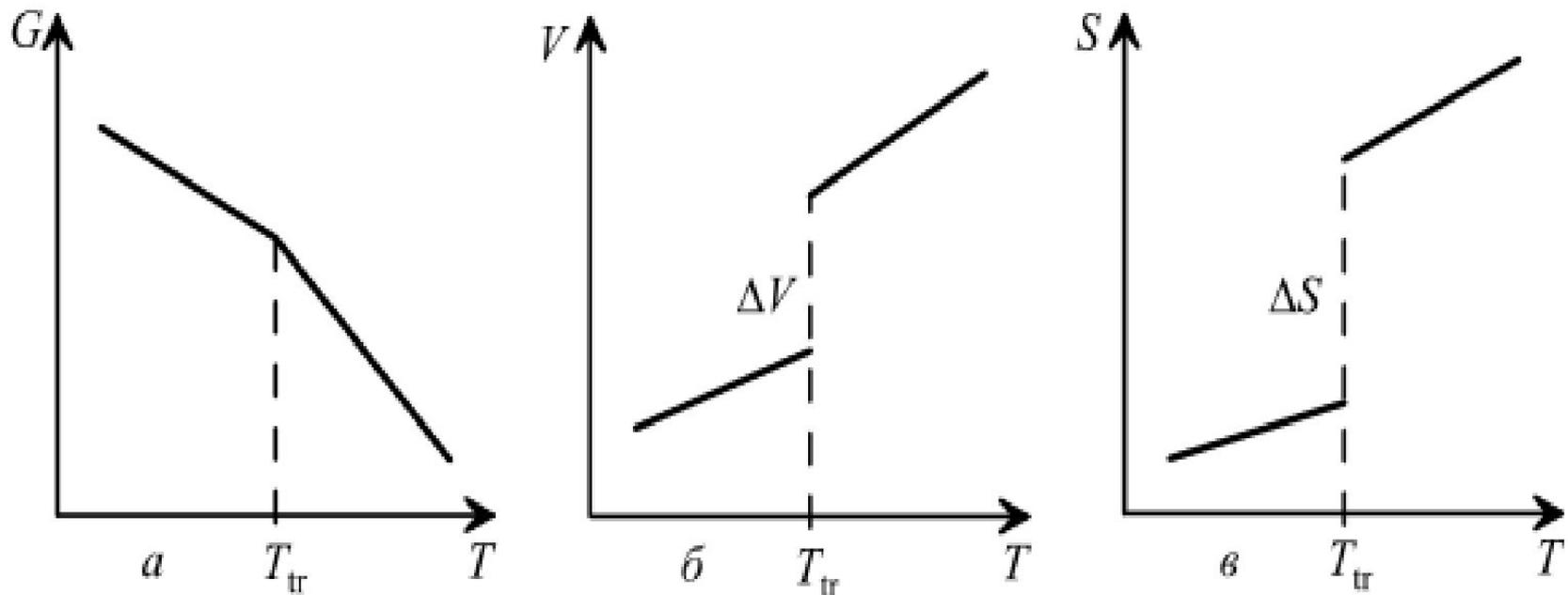
Фазовые превращения или фазовые переходы – это переходы вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Значение температуры, давления или каких-либо других параметров, при которых происходит фазовый переход, называют точкой фазового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

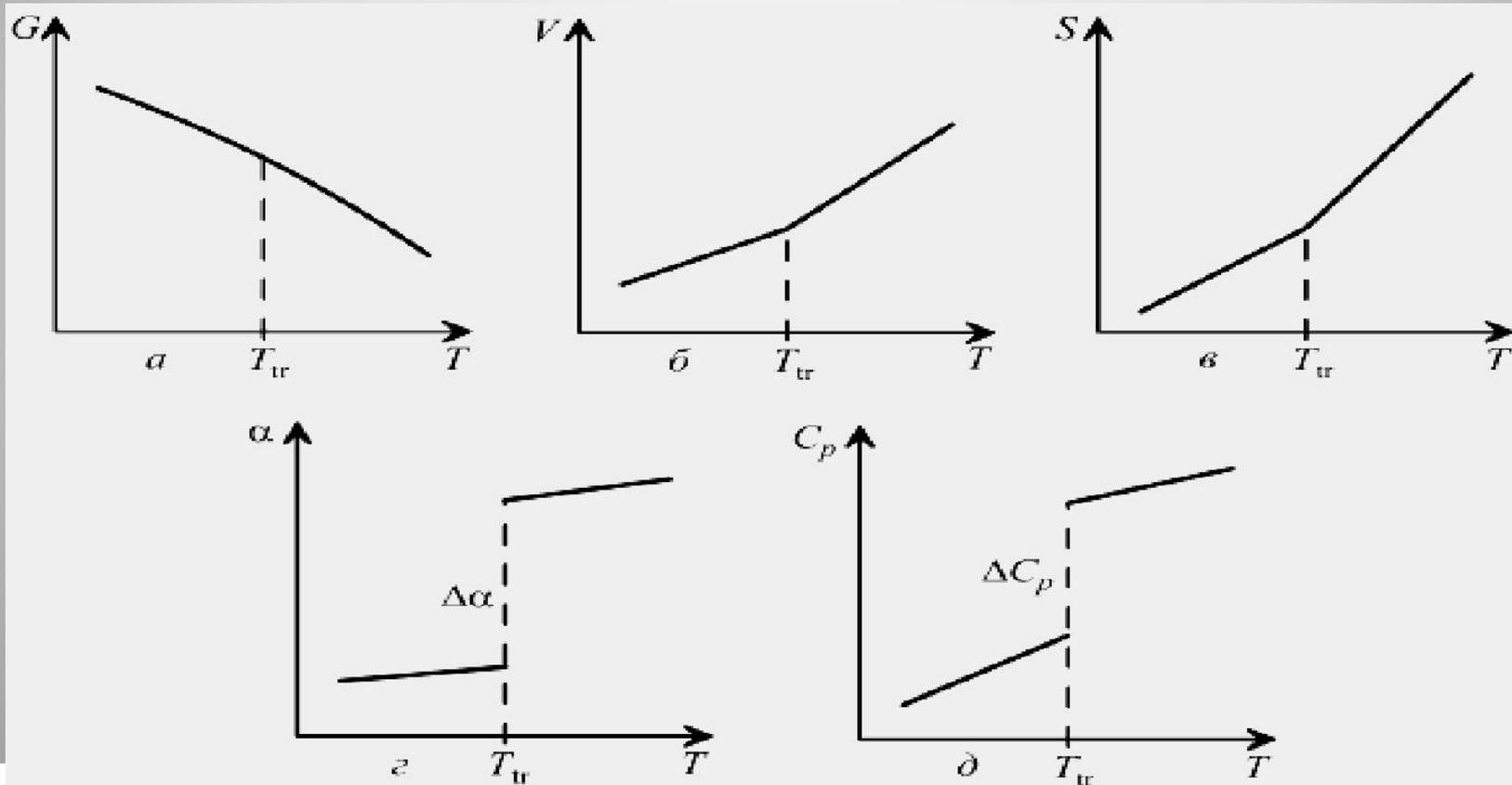


При фазовых переходах первого рода в единице массы выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое теплотой фазового перехода  $\Delta_{tr}H$ . Для фазовых переходов первого рода характерны перегрев (переохлаждение) одной из фаз, необходимый для образования зародышей другой фазы 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  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  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.