

## **Л-6. Начала физической химии**

### **Вопросы**

- 1. Предмет, задачи, понятия физической химии**
  - 1.1. Объект, предмет физической химии**
  - 1.2. Методы описания предмета физической химии**
- 2. Гетерогенные системы - I**
  - 2.1. Диаграммы состояния**
  - 2.1. Фазовые переходы**
  - 2.2. Физико-химический анализ**

### **Литература**

- 1. Мушкамбаров, Н.Н. Физическая и коллоидная химия: учебник для медицинских вузов (с задачами и решениями). – М.: ООО "Медицинское информационное агентство", 2008. – 295 с.**
- 2. Семиохин, И.А. Физическая химия: учебник. — М.: МГУ, 2001. — 272 с.**
- 3. Родин, В.В. Основы физической, коллоидной и биологической химии: курс лекций / Ставропольский ГАУ. – Ставрополь: Агрус, 2009. – 124 с.**
- 4. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для фарм. вузов и факультетов /К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. – М.: В. шк., 1990. — 487 с.**

## **01. Предмет, задачи и понятия химии**

**Не являются предметом химии субатомные частицы, ядерные превращения, сверхплотное состояние, чёрные дыры, антивещество.**

**Предмет химии – 1) вещества, для которых применимо атомно-молекулярное учение (химические вещества), и их химические превращения;**

**2) особенности структуры, химических и физико-химических свойств таких**

# **1. Предмет, задачи, понятия физической химии**

**1.1. Физическая химия изучает различные свойства веществ в зависимости от их химического состава, строения и внешних условий, влияние внешних условий и воздействий на протекание химических реакций и закономерности химических процессов.**

**Объект физической химии – вещества в макро- и микро- состояниях.**

**Предмет физической химии – физико-химические явления и процессы.**

**Задачи физической химии:**

- обосновать причины физико-химических явлений и процессов; выявить роль среды в их проявлении;**
- выбор способов их описания;**
- разработка методов их исследования;**
- разработка рекомендаций по управлению ими.**

# **1. Предмет, задачи, понятия физической химии**

## **1.2. Основные понятия физической химии**

**Среда (твёрдая, жидкая, газообразная), потоки (веществ, энергии), силы («потенциалы»), фаза (фазовые переходы), границы фаз («слой», «поверхность»), состояние (макро-, микро-, динамическое, переходное, равновесное, неравновесное, устойчивое, стабильное, неустойчивое, нестабильное, ...), физико-химические явления (физические эффекты, химические и структурные изменения веществ и среды), модель (формализованная, неформализованная).**

**Макро-состояние – физико-химические и термодинамические характеристики вещества, среды;**

**Микро-состояние – структура вещества, среды (атомы, молекулы, комплексы, частицы, структурные единицы, связи химические и не химические, ...).**

# **1. Предмет, задачи, понятия физической химии**

## **1.3. Способы описания предмета физической химии**

### **1. Модели формализованные**

- уравнения потоков веществ и энергии (регрессионные, дифференциальные, алгебраические, системы уравнений, термодинамические, электрохимические);**
- квантово-механические (уравнения состояния электронов в атомах);**
- кинетические уравнения реакций (в растворах, в газах, топахимические, уравнения катализа, ...).**

# 1. Предмет, задачи, понятия физической химии

## 1.3. Способы описания предмета физической химии

1. Представление о системах (гомогенные, гетерогенные)

2. Представление о фазах

3. Представление о фазовых границах

4. Представление о фазовых переходах

Гетерогенные системы – I

(фазы, межфазные границы, переходы)

Гетерогенные системы – II

(поверхностные явления + ЭХ-системы, ДЭС)

Гетерогенные системы – III

(дисперсные системы, коллоиды, золи)

## **1.3. Способы описания предмета физической химии**

### **2. Физико-химические модели**

- модель границы раздела фаз (д.э.с., поверхностные плёнки);**
- модели структуры сред (твёрдой, жидкой, газообразной);**
- модели физико-химических систем (для растворов, для электролитов, для осмоса, для броуновского движения, для флуктуаций в газах, ...);**
- диаграммы состояния (тройные точки, состав-свойство, параметр-свойство).**

### **3. Модели неформализованные**

- схемы (механизмы превращений, пути процессов);**
- таблицы (свойства);**
- графики функциональных связей;**
- графы.**

## 2. Диаграммы состояния

**Фаза — это совокупность гомогенных частей системы, имеющих одинаковые химические, физические и термодинамические характеристики во всех своих точках.**

**Одно и то же вещество может образовывать несколько фаз в системе. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое называется фазовым превращением или фазовым переходом.**

**Одну и ту же фазу могут образовывать несколько разных веществ (истинный раствор — это однофазная система).**

**Разные вещества могут образовать в системе разные фазы.**

**Число фаз в системе может не совпадать с числом перечня компонентов.**

**Фаза может быть непрерывной, а может быть дисперсной, т. е. состоять из отдельных фрагментов или частиц.**

## 2. Диаграммы состояния

Системы из одной фазы ( $\Phi = 1$ ), называются гомогенными, а из нескольких фаз ( $\Phi \geq 2$ ) — гетерогенными.

Дисперсная фаза всегда распределена в какой-либо другой — непрерывной — фазе.

Компоненты — вещества, составляющие физико-химическую систему.

Число независимых компонентов ( $K$ ) — это наименьшее количество веществ, необходимое для математического выражения состава всех фаз системы. От общего числа компонентов в системе ( $K_0$ ) параметр  $K$  отличается на число математических связей ( $x$ ) между характеристиками компонентов:

$$K = K_0 - x .$$

## 2. Диаграммы состояния

### Примеры подсчёта числа независимых компонентов (К)

Образование системы	Химическая реакция	$K_0$	Мат. ур-я связи	К
А. Растворение в воде NaCl	$\text{NaCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	3	$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$	$3 - 1 = 2$
Б. Введение в колбу $\text{H}_2$ и $\text{I}_2$	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	3	$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$	$3 - 1 = 2$
В. Введение в колбу HI	$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	3	1) $K_p$ , 2) $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$	$3 - 2 = 1$

## 2. Диаграммы состояния

В гетерогенной системе имеется фазовое равновесие, если между фазами существуют следующие виды равновесий:

- термическое (равенство температур),
- механическое (равенство давлений)
- и химическое в отношении каждого компонента.
- другие виды равновесий — электрическое и магнитное.

Условие химического равновесия:

фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента  $Y_i$ , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

## 2. Диаграммы состояния

Для растворённого вещества химический потенциал зависит от его концентрации:

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i^0 + RT \ln c(\alpha),$$

Поэтому условие равенства химических потенциалов может сводиться к равенству либо к определённому отношению концентраций вещества в фазах:  $K_p$  – коэффициент распределения веществ по фазам

$$[Y_i(\alpha)] = [Y_i(\beta)] \quad \text{или} \quad \frac{[Y_i(\beta)]}{[Y_i(\alpha)]} = e^{\Delta\mu^0/RT} \equiv K_p.$$

## 2. Диаграммы состояния

### ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

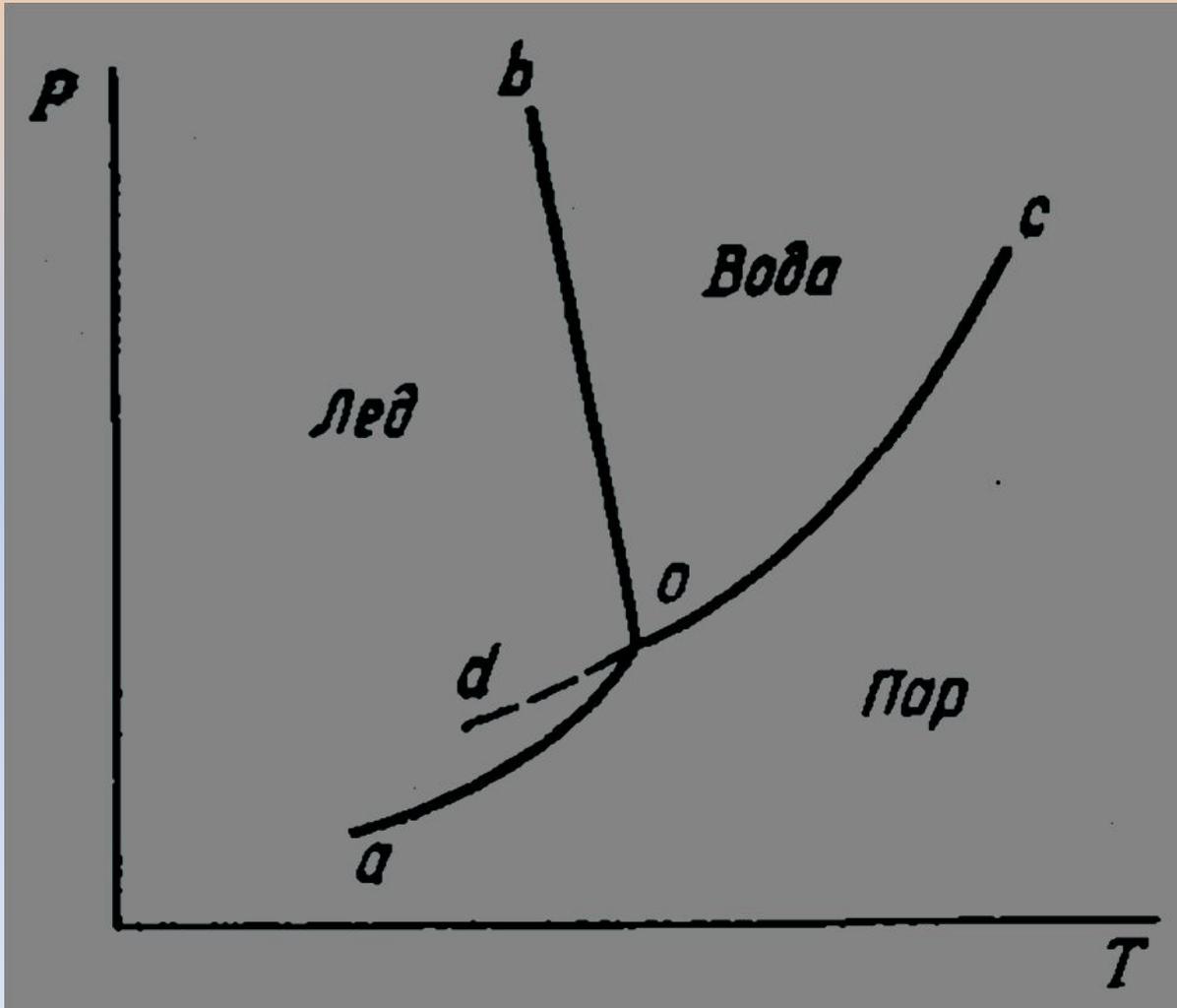
Оно определяет число степеней свободы системы ( $C$ ), т.е. количество параметров, которые можно менять одновременно и произвольно, не изменяя числа и вида фаз равновесной системы, -  
(для системы, содержащей  $\Phi$  фаз,  $K$  компонентов и зависящей от  $n$  внешних параметров):

$$C = K + n - \Phi.$$

Фазовая диаграмма содержит области, линии и точки, соответствующие различным фазовым состояниям данной системы.

## 2. Диаграммы состояния

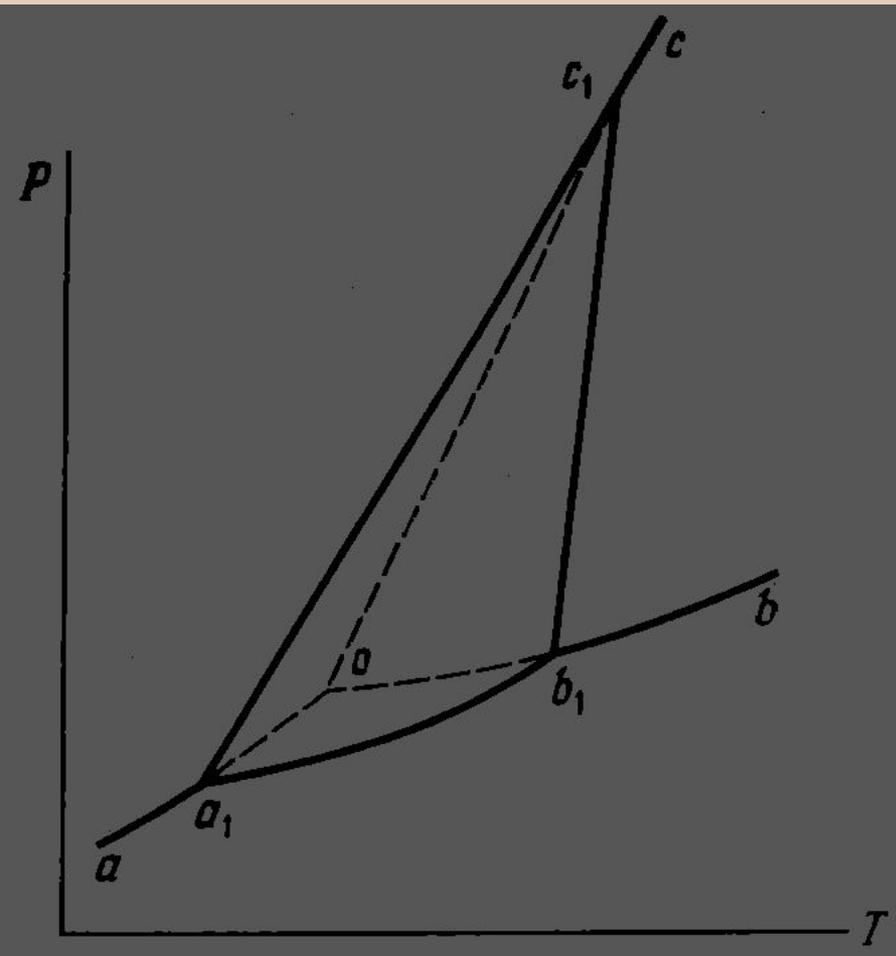
### 2.1.1. Диаграмма состояния воды



Линии:

$oc$  — зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры;  
 $ao$  — зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры;  
 $ob$  — зависимость температуры плавления от давления.

## 2.1.2. Диаграмма состояния серы



Число возможных фаз для серы равно четырём: твёрдая ромбическая, твёрдая моноклинная (термически более устойчивая), жидкая и газообразная.

Зависимость давления насыщенного пара серы от температуры:

$aa_1$  - ромбической,  $a_1b_1$  - моноклинной,  $b_1b$  - жидкой серы;

Зависимость температуры плавления серы от давления:

$cc_1$  - ромбической,  $c_1b_1$  - моноклинной;

Зависимость температуры пре- превращения ромбической серы в

## **2. Диаграммы состояния**

### **2.2. Физико-химический анализ**

**Физико-химический анализ (ФХА) основан на изучении экспериментальных зависимостей свойств равновесной физико-химической системы от состава и условий существования.**

**Основным приёмом ФХА является построение диаграмм состояния, т. е. графически выраженных зависимостей различных свойств системы от ее состава и внешних условий (как было показано).**

**Могут исследоваться и иные физико-химические свойства (теплопроводность, электрическая проводимость, показатель преломления, твёрдость, вязкость и др.).**

## 2.2. Физико-химический анализ

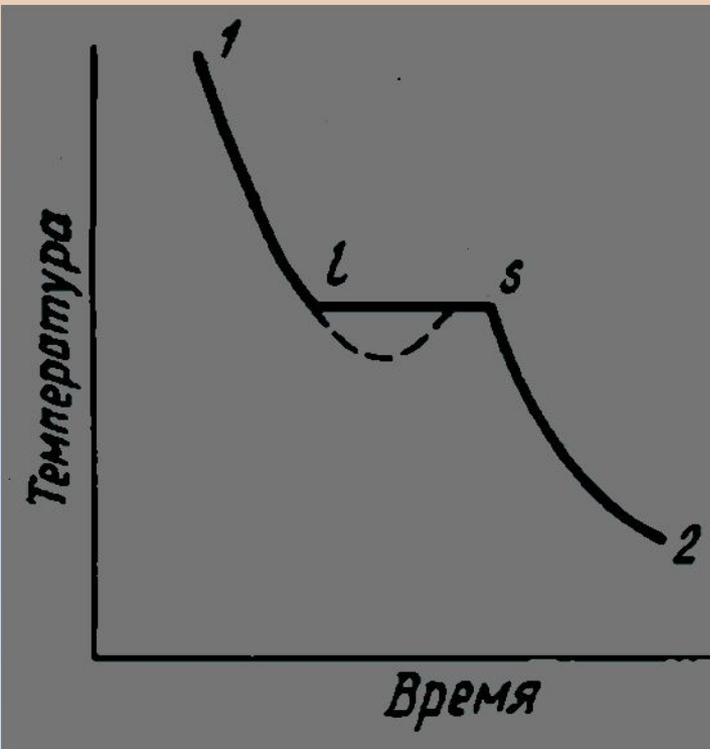
Для физико-химического анализа действуют два принципа, установленных Н.С. Курнаковым.

- Принцип непрерывности: при неизменном фазовом состоянии системы непрерывное изменение состава и внешних условий приводит к непрерывному изменению свойств отдельных фаз и системы в целом.
- Принцип соответствия: каждому равновесному состоянию системы соответствуют определённые геометрические образы на фазовой диаграмме.

Лишь в том случае, когда в системе изменяется число фаз или одна фаза заменяется другой, некоторые из свойств (например, плотность) изменяются скачком.

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.1. Диаграммы плавкости



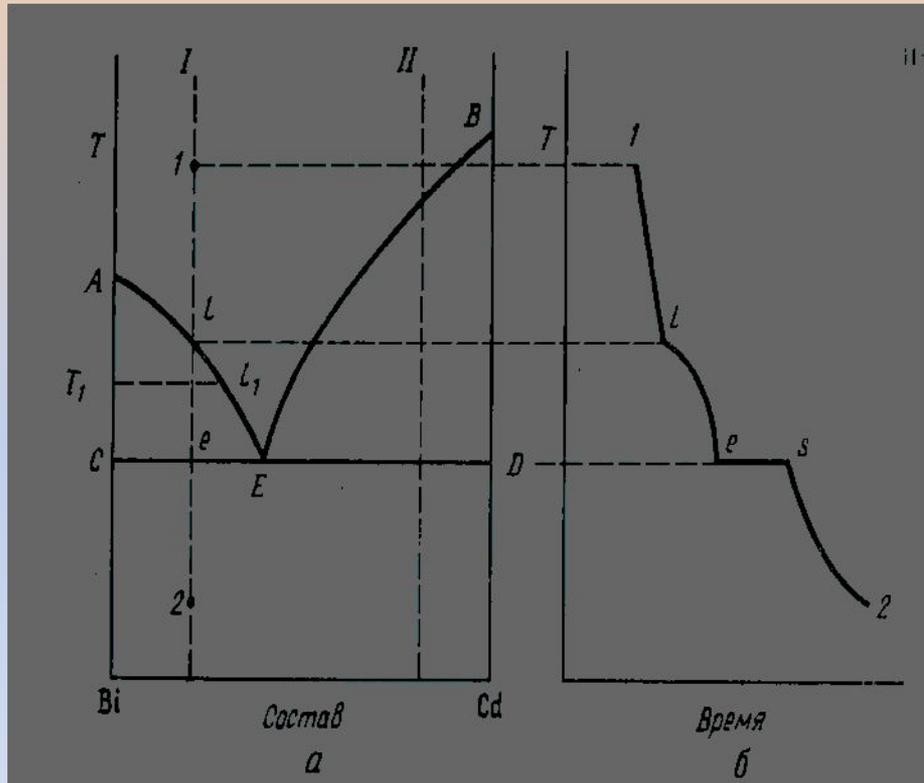
Горизонтальный участок  $ls$  отвечает процессу кристаллизации. Температура системы остаётся постоянной, так как кристаллизация сопровождается выделением теплоты, что компенсирует теплоотвод в окружающую среду. Система состоит из двух фаз: жидкости и кристаллов.

Участок  $s2$  характеризует плавное охлаждение кристаллической фазы. В соответствии с правилом фаз при кристаллизации (участок  $ls$ ) данная система неинвариантна (означает невозможность изменения каких-либо параметров без того, чтобы фазовое состояние системы изменилось).

Конкретный вид диаграммы зависит от свойств компонентов и определяется их взаимной растворимостью, а также способностью к образованию химических соединений.

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.1. Диаграммы плавкости



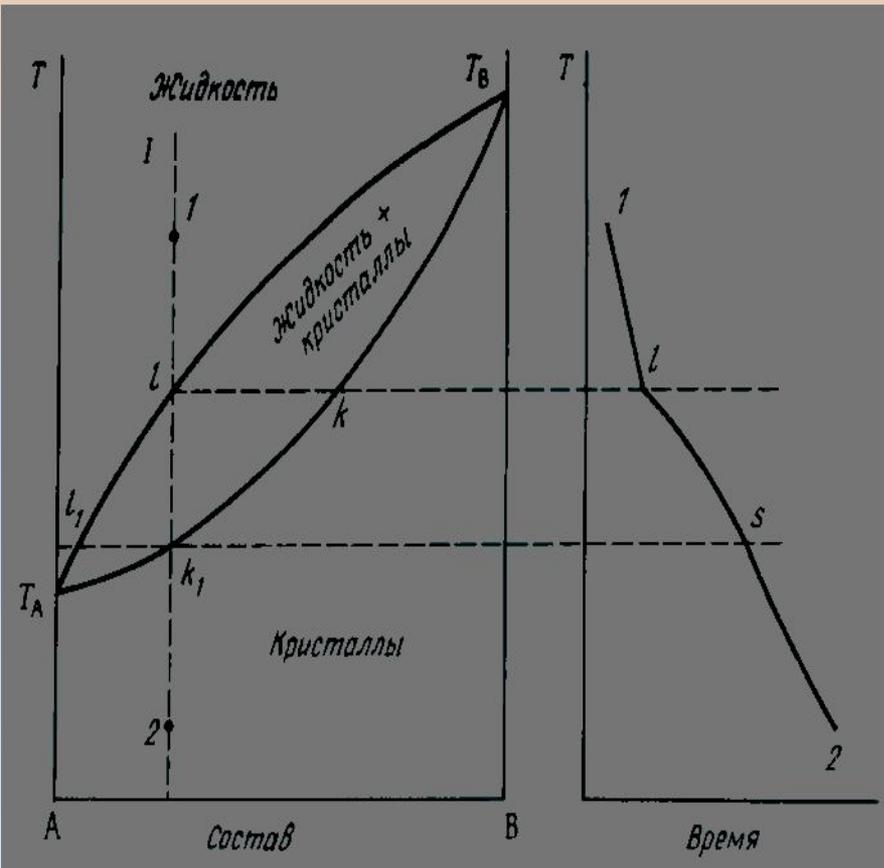
При кристаллизации смесь двух компонентов, кадмия и висмута, состоит из трёх фаз (кристаллы кадмия, кристаллы висмута, жидкость).

Жидкость, которая находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами одновременно, называется эвтектической, ее состав — эвтектическим составом, температура, при которой существует такое равновесие, — эвтектической температурой.

Диаграмма плавкости смеси кадмия и висмута

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.1. Диаграммы плавкости

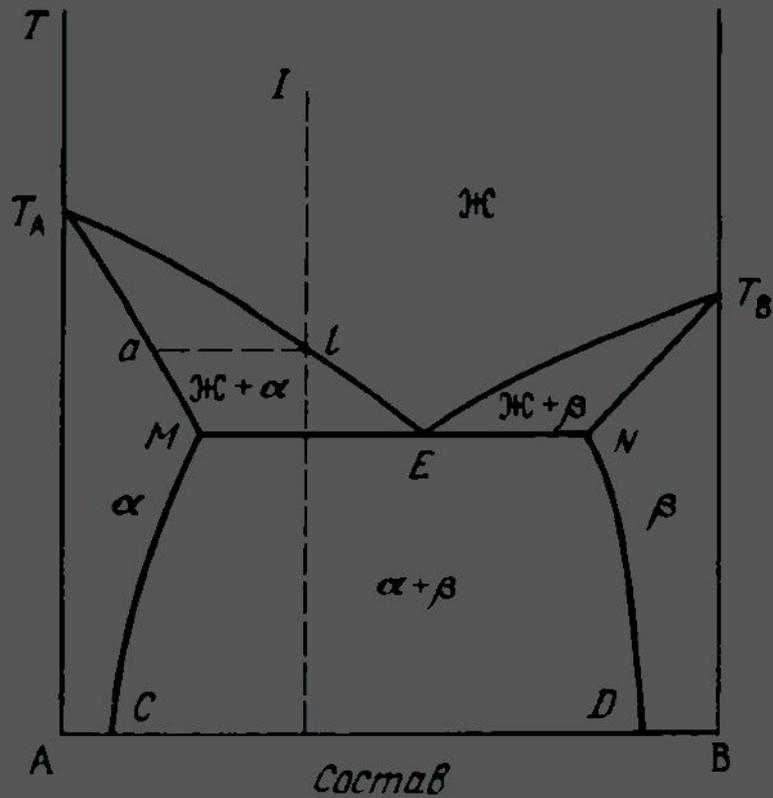


Приведённая кривая охлаждения относится к смеси L. На участке LL происходит охлаждение жидкого расплава. Кристаллизация начинается в точке L. Состав выпадающих при этой температуре кристаллов характеризуется положением точки K.

**Диаграмма плавкости и кривая охлаждения смеси изоморфных веществ**

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.1. Диаграммы плавкости

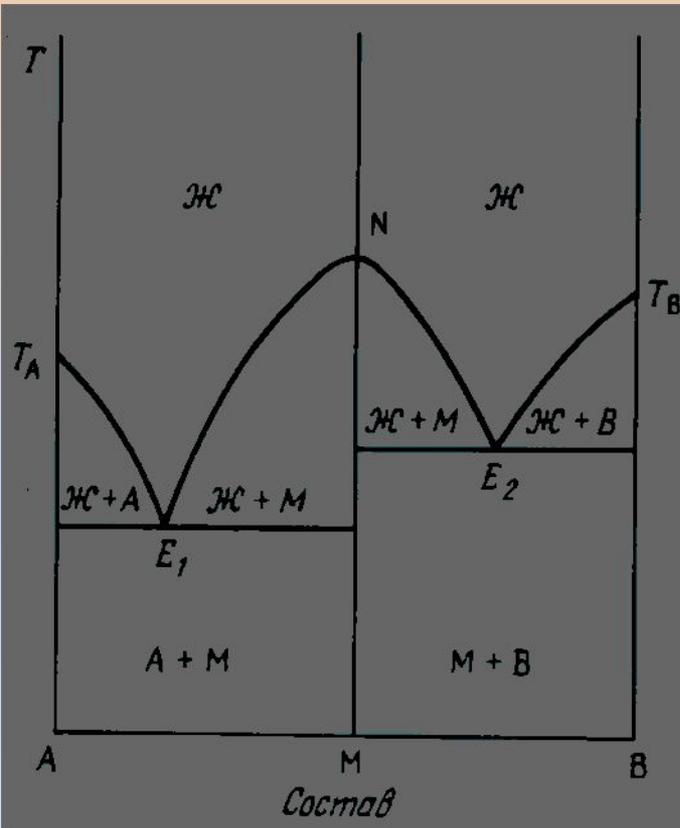


Поля альфа- и бета-представляют собой области существования твёрдых растворов с преимущественным содержанием компонента А (твёрдый раствор альфа) и с преимущественным содержанием компонента В (твёрдый раствор бета).

Диаграмма плавкости системы ограниченно растворимых веществ

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.1. Диаграммы плавкости



Типичная диаграмма плавкости системы компонентов А и В, образующих устойчивое химическое соединение М, не способное образовывать твёрдый раствор с этими компонентами.

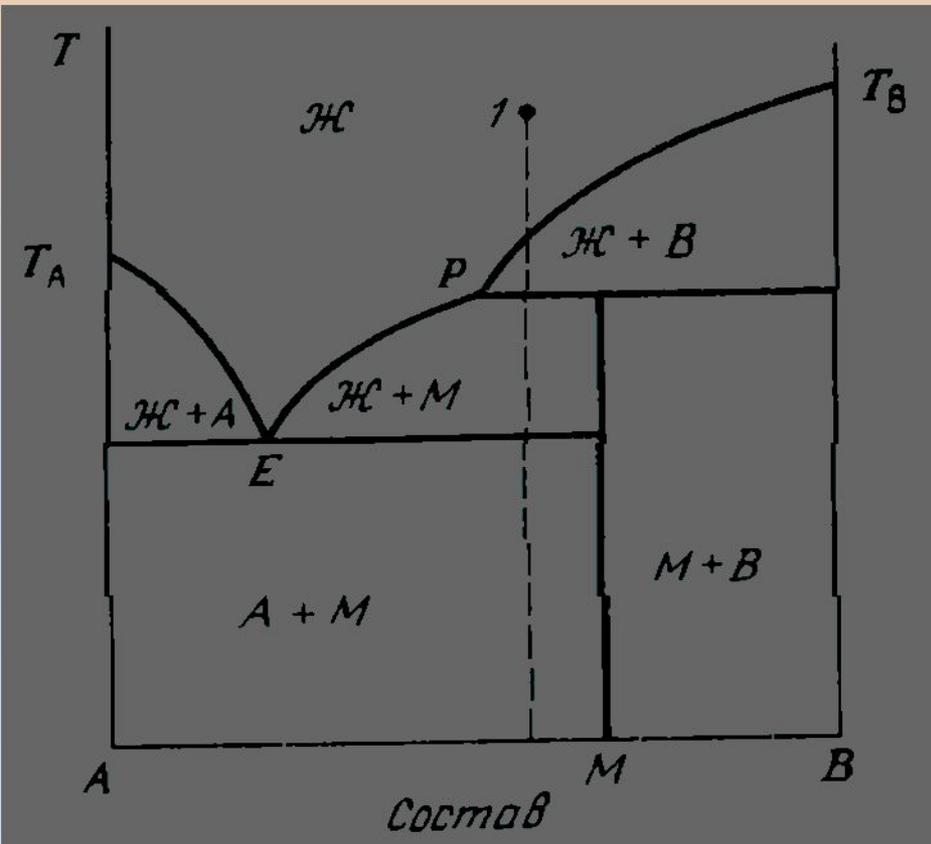
Она представляет собой сочетание двух диаграмм бинарных систем с нерастворимыми в твёрдом виде компонентами. В точке N на кривой ликвидуса имеется максимум, характер которого зависит от устойчивости химического соединения.

Для малоустойчивого соединения этот максимум становится широким и плоским. Чем больше диссоциирует

**Диаграмма плавкости веществ, образующих устойчивое химическое соединение**

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.1. Диаграммы плавкости



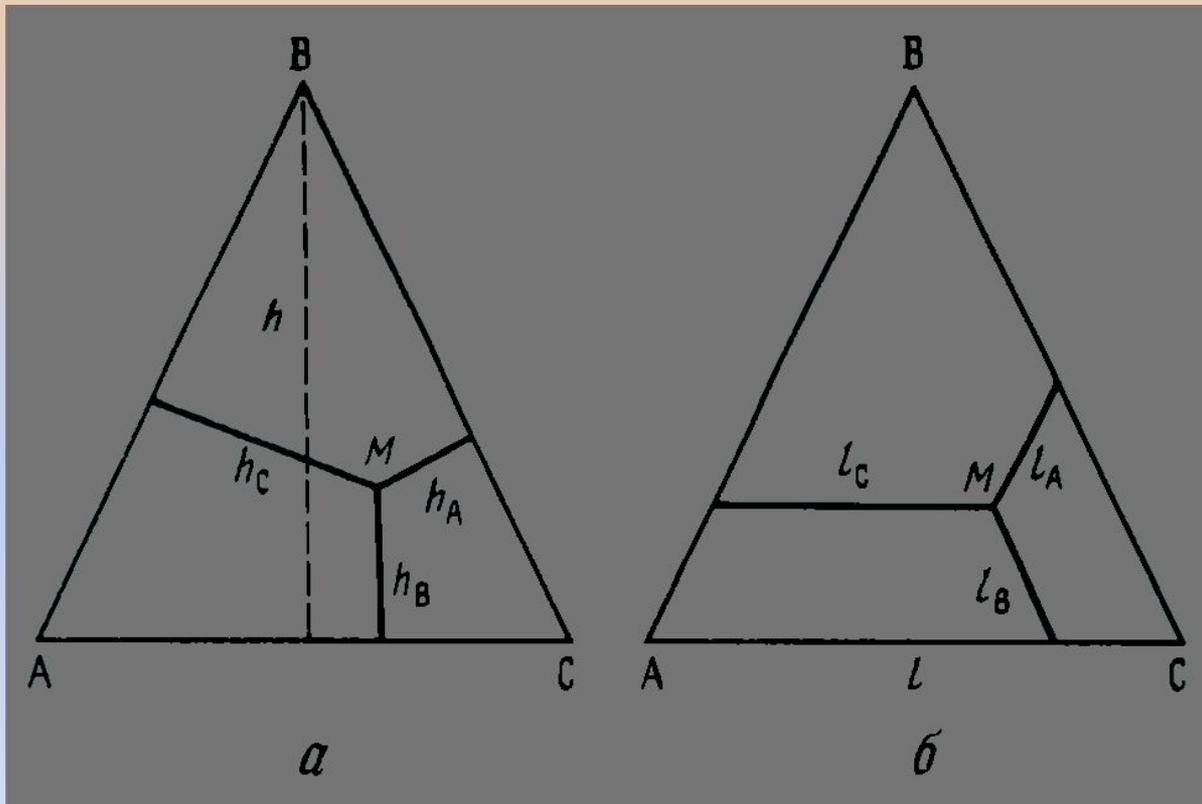
Типичная диаграмма плавкости системы компонентов А и В, образующих неустойчивое химическое соединение М, не способное образовывать твёрдый раствор с этими компонентами.

При охлаждении данного расплава фигуративная точка опускается вертикально вниз, переходя из области жидкости в область равновесия жидкости с

Диаграмма плавкости веществ, образующих неустойчивое химическое соединение (сплав меди со ртутью)

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.2. Тройные диаграммы состав-свойство



Характеристика  
расположения  
произвольной  
точки внутри  
равностороннег  
о треугольника:  
а — метод  
Гиббса; б —  
метод Розебума

$$\frac{h_A}{h} + \frac{h_B}{h} + \frac{h_C}{h} = 1.$$

## 2.2. Физико-химический анализ

### 2.2.2. Тройные диаграммы состав-свойство

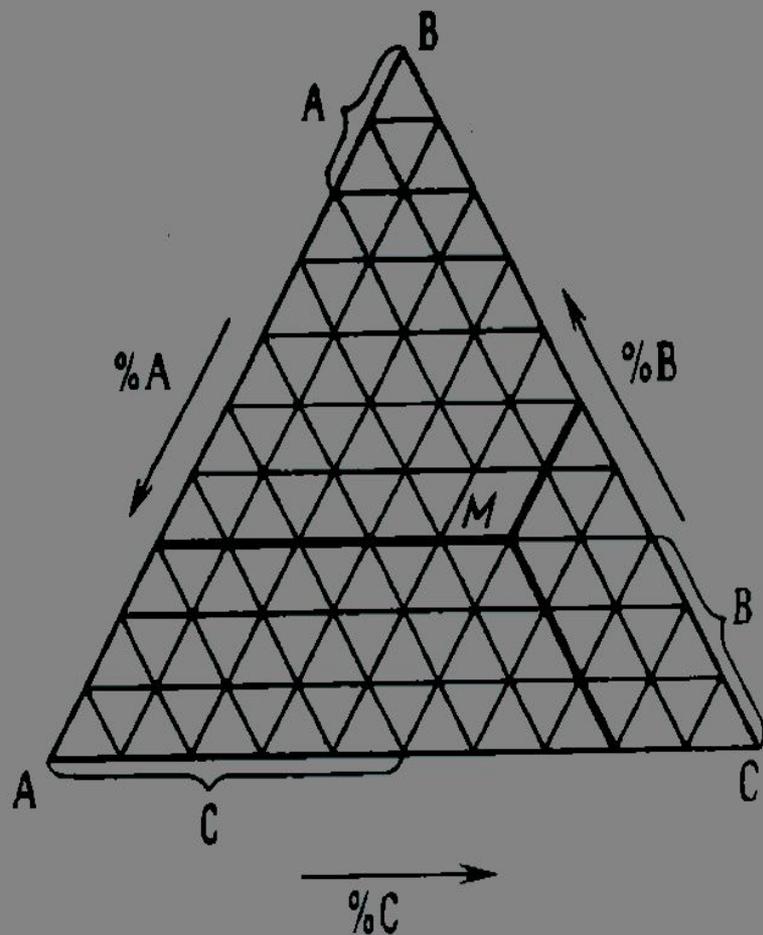


Рис. 9.12. Треугольник концентраций

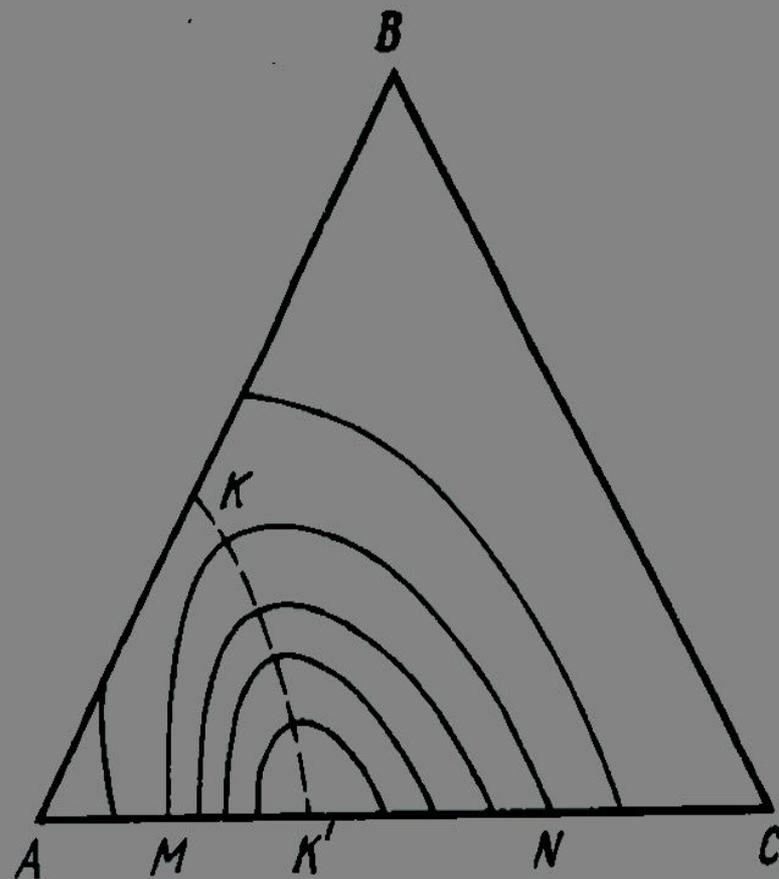


Рис. 9.13. Изотермы растворимости тройной системы

## **3. Поверхностные явления**

### **3.1. Типы поверхностных явлений**

- 1. Поверхностное натяжение**
- 2. Поверхностные плёнки**
- 3. Расклинивающее давление (Дерябин)**
- 4. Смачивание поверхности, капиллярное давление**
- 5. Адгезия, когезия, оклюзия**
- 6. Сорбция-десорбция, хемосорбция**
- 7. Коррозия электрохимическая и химическая**
- 8. Электрооптические эффекты**
- 9. Катализ гетерогенный**

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.1. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение является следствием существования внутреннего давления — силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Внутреннее давление тем выше, чем полярней вещество, так как причиной его является действие молекулярных сил. Например, внутреннее давление воды составляет 14 800 атм, а бензола — только 3800 атм. Огромные значения внутреннего давления объясняют, почему жидкости мало сжимаемы под действием внешних давлений, обычно применяемых на практике.

Под влиянием поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, так как поверхность шара — это наименьшая поверхность, ограничивающая объем, и, следовательно, поверхностная энергия системы при этом будет минимальной.

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, I. Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом или паром (по И. И. Жукову)

Жидкость	Температура измерения, °С	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	Жидкость	Температура измерения, °С	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>
Ртуть	20	485	Гексан	20	18,5
Вода	20	72,75	Золото	1200	1120
Глицерин	20	66,0	Олово	900	510
Этиленгликоль	20	46,7	Хлорид натрия	811	113
Аннлин	20	42,9	Кислород	-198	17
Бензол	20	28,9	Водород	-252	2
Хлорформ	20	27,1	Гелий	-270	0,24
Этиловый спирт	20	21,6			

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, 2. Поверхностное натяжение на границе взаимно насыщенных жидкостей (жидкость—вода) и на границе этих жидкостей с воздухом (по И. И. Жукову)

Жидкость	Температура измерения, °С	$\sigma$ на границе с воздухом, эрг/см <sup>2</sup>		$\sigma$ на границе жидкость—вода, эрг/см <sup>2</sup>	
		водный слой	слой органической жидкости	вычисленное значение	экспериментальное значение
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Четыреххлористый углерод	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Амилловый спирт	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

### 3. Поверхностные явления

#### 3.1. Типы поверхностных явлений

##### 3.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, 3. Поверхностное натяжение некоторых кристаллов  
(по И. И. Жукову)

Кристаллы	Температура измерения, °С	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>
CaF <sub>2</sub>	30	2500
SrSO <sub>4</sub>	30	1400
BaSO <sub>4</sub>	25	1250
PbF <sub>2</sub>	25	900
AgCrO <sub>4</sub>	26	575
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30	270
PbI <sub>2</sub>	30	130

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, 3. Поверхностное натяжение некоторых кристаллов  
(по И. И. Жукову)

Кристаллы	Температура измерения, °C	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>
CaF <sub>2</sub>	30	2500
SrSO <sub>4</sub>	30	1400
BaSO <sub>4</sub>	25	1250
PbF <sub>2</sub>	25	900
AgCrO <sub>4</sub>	26	575
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30	270
PbI <sub>2</sub>	30	130

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.1. Поверхностное натяжение. ПАВ

Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться на границе жидкость — воздух можно разделить на две группы: поверхностно-активные вещества и поверхностно-инактивные вещества.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения, а именно жирные кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, соли этих жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Ха-

Поверхностно-инактивными веществами в отношении воды являются все неорганические электролиты — кислоты, щелочи, соли.

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.1. Поверхностное натяжение. ПАВ

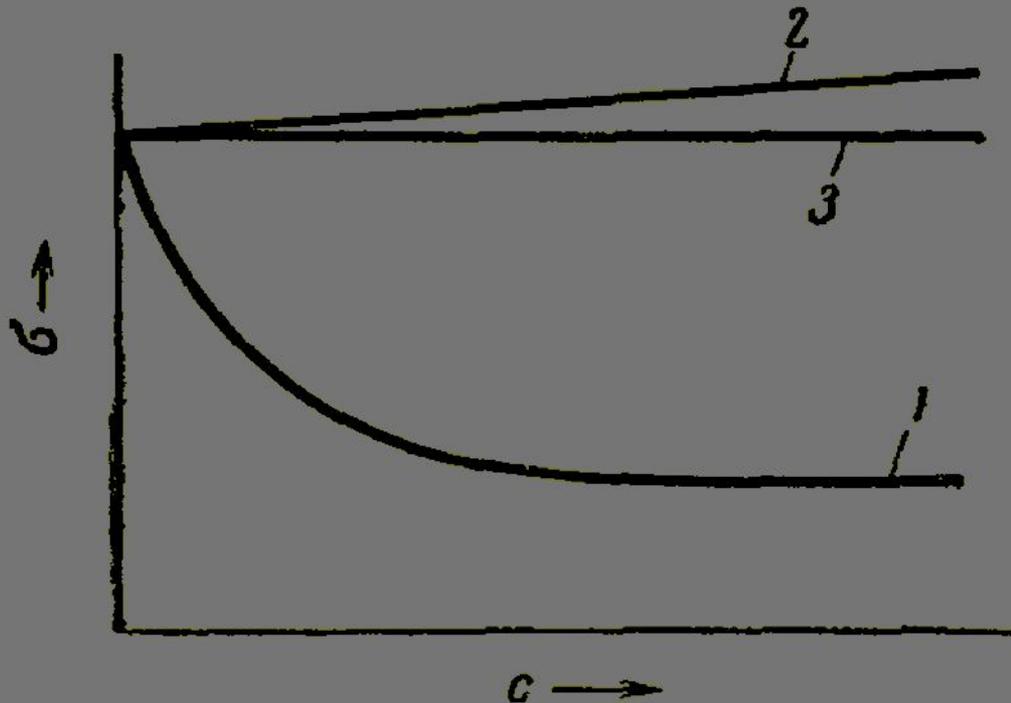


Рис. V, 1. Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации раствора:

1 — изотерма для поверхностно-активного вещества, 2 — то же для поверхностно-инактивного вещества; 3 — то же для вещества, не влияющего на поверхностное натяжение растворителя.

### 3.1.1. Поверхностное натяжение. ПАВ

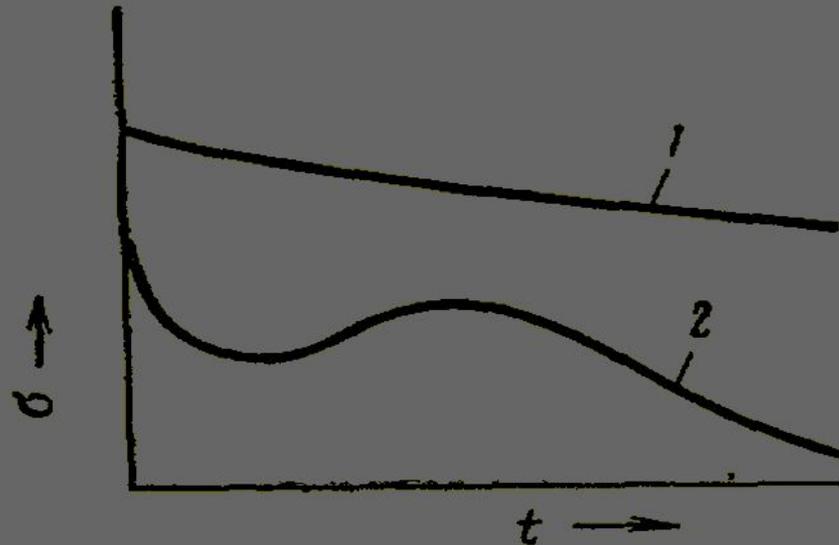


Рис. V, 2. Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры: 1 — индивидуальная жидкость; 2 — раствор поверхностно-активного вещества.

Монослоем называют поверхностную пленку из одного слоя молекул ПАВ, образующуюся на границе раздела водного раствора ПАВ с воздухом, органической жидкостью или твердой поверхностью.

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.2. Адсорбция

Уравнение адсорбции Гиббса (1876 г.)

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Поверхностная активность  $G$

$$G = - \frac{d\sigma}{dc} = RT \frac{\Gamma}{c}$$

эрг · см / моль.

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.2. Адсорбция

#### Уравнение адсорбции Шишковского (1908 г.)

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left( \frac{c}{A} + 1 \right)$$

где  $B$  — константа, мало зависящая от природы поверхностно-активного вещества и равная 0,2 при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$ ;  $1/A$  — константа, называемая *удельной капиллярной постоянной*, характерная для каждого поверхностно-активного вещества

#### Уравнение адсорбции Ленгмюра (1917 г.)

$$a = a_{\text{макс}} kc / (1 + kc)$$

$$k = 1/A$$

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

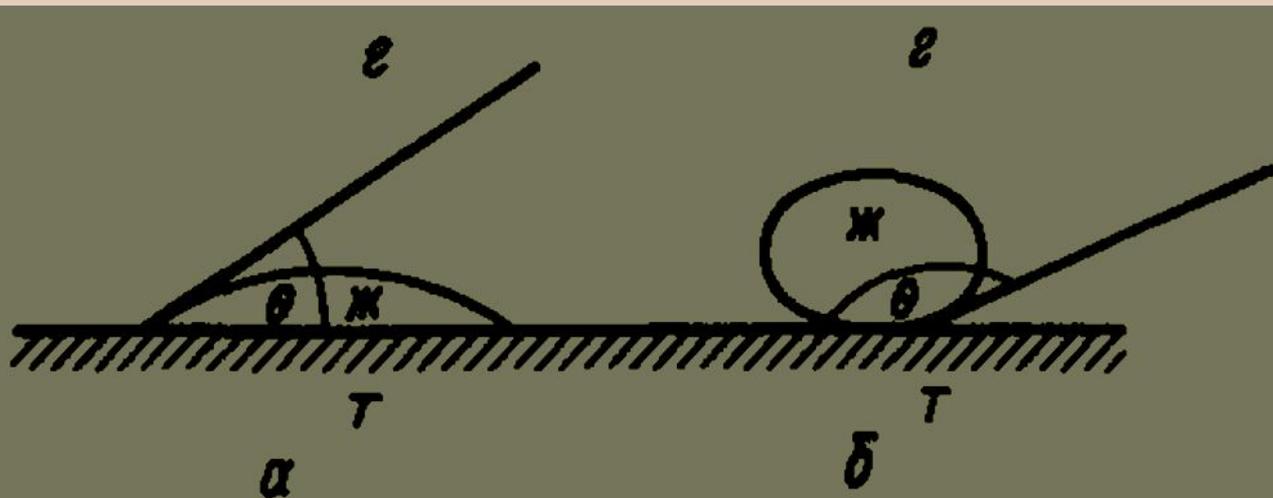


Рис. 19.8. Краевые углы смачивания:

*a* — смачивающая жидкость; *б* — не-смачивающая жидкость

Угол между каплей и поверхностью служит количественной мерой процесса смачивания

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия



Угол между каплей и поверхностью служит количественной мерой процесса смачивания

## 3.1. Типы поверхностных явлений

### 3.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

Общая закономерность в процессах смачивания проявляется в том, что чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства: высокополярная ртуть смачивает только некоторые металлы, вода смачивает поверхности многих полярных веществ, органические жидкости (спирты, бензол, гексан) смачивают практически любую поверхность.

### Уравнение Юнга (м – масло, в – вода)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТМ}} - \sigma_{\text{ТВ}}}{\sigma_{\text{ВМ}}}$$

### 3.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

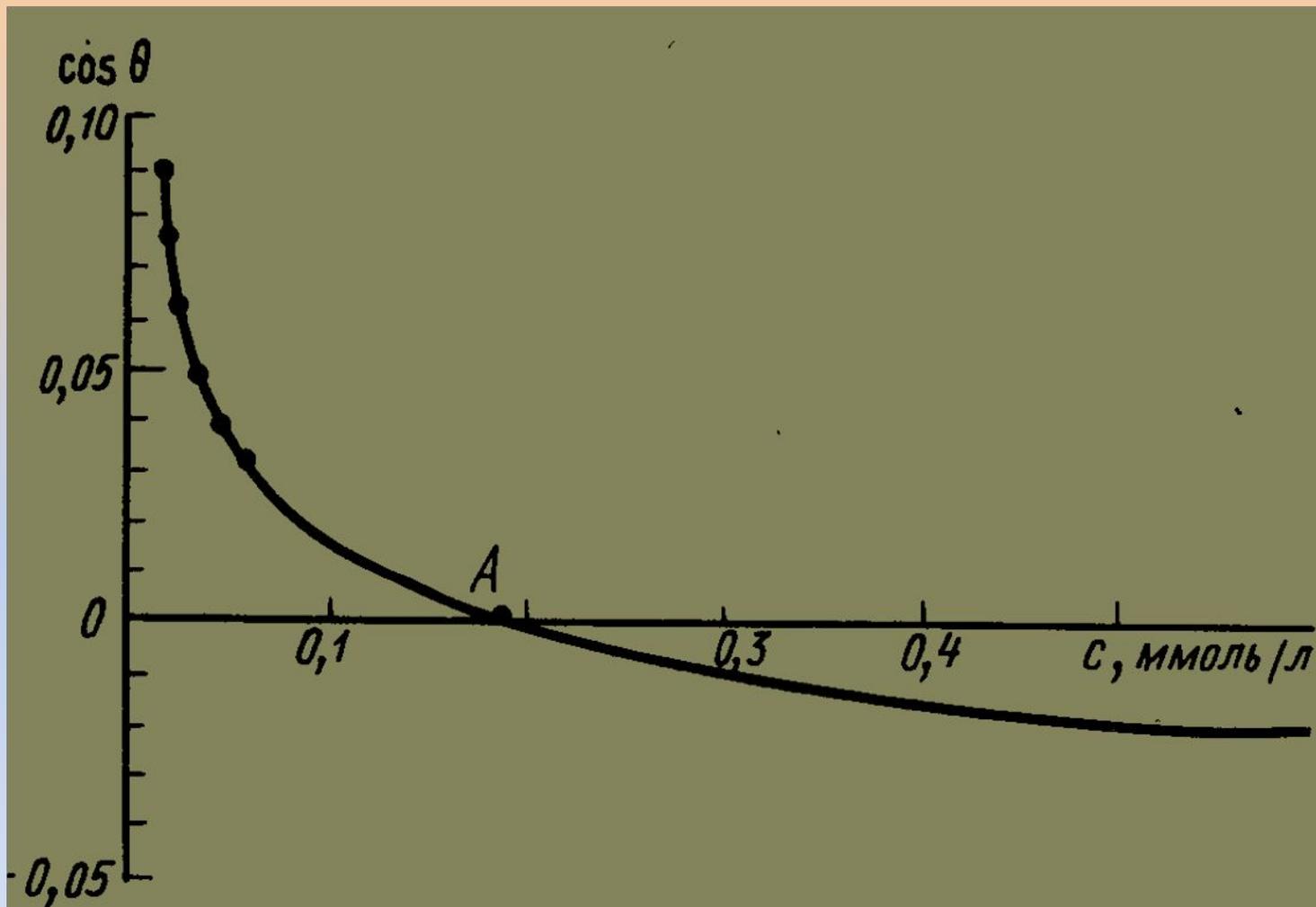


Рис. 19.11. Изотерма смачивания поверхности стекла растворами ПАВ (додецилметиламмонийбромида) разных концентраций

## 3. Поверхностные явления

### 3.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

**Растекание.** При нанесении на поверхность воды капли нерастворимой в ней жидкости в одних случаях происходит растекание капли, в других оно отсутствует. Явление растекания обусловливается поверхностным натяжением на трех поверхностях раздела: вода — воздух ( $\sigma_{вг}$ ), вода — капля ( $\sigma_{вм}$ ) и капля — воздух ( $\sigma_{мг}$ ).

**Когезия и адгезия.** Явления смачивания и растекания тесно связаны с действием сил когезии и адгезии.

**Когезией** называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения, внутри одной фазы.

**Адгезия** (прилипание) — это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

### 3.1.4. Сорбция. Адсорбция

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по разным механизмам и носят общее название сорбции.

Вещества-поглотители называют сорбентами, поглощаемые газы или растворенные вещества — сорбатами или сорбтивами.

Различают четыре основных сорбционных процесса: абсорбцию, адсорбцию, капиллярную конденсацию, хемосорбцию.

Абсорбцией называют поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости.

Адсорбцией называют самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

Капиллярная конденсация представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого сорбента. Пар может конденсироваться лишь при температуре ниже критической. Если образующаяся

Хемосорбция — это процесс адсорбции, который протекает под действием сил основных валентностей, поэтому ее относят к химической адсорбции.