



Физическая химия

наука, которая изучает общие закономерности физических процессов и является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств.

Разделы дисциплины:

- **Химическая термодинамика**
- **Фазовые равновесия**
- **Учение о растворах**
- **Химическая кинетика**
- **Электрохимия**

- **Предметом физической химии является объяснение химических явлений на основе более общих законов физики.**
- **Физическая химия рассматривает две основные группы вопросов:**
 - **1. Изучение строения и свойств вещества и составляющих его частиц;**
 - **2. Изучение процессов взаимодействия веществ.**

ЛЕКЦИЯ 1.

Химическая термодинамика

- **изучает переходы энергии, энергетические эффекты химических процессов; позволяет определить возможность, направление и глубину протекания химического процесса в конкретных условиях**



Фазовые равновесия

- изучает переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, анализирует равновесия фаз на основе диаграмм в однокомпонентных, двухкомпонентных и многокомпонентных системах.



Учение о растворах

- рассматривает процессы образования растворов, их внутреннюю структуру и важнейшие свойства, зависимость структуры и свойств от природы компонентов раствора.



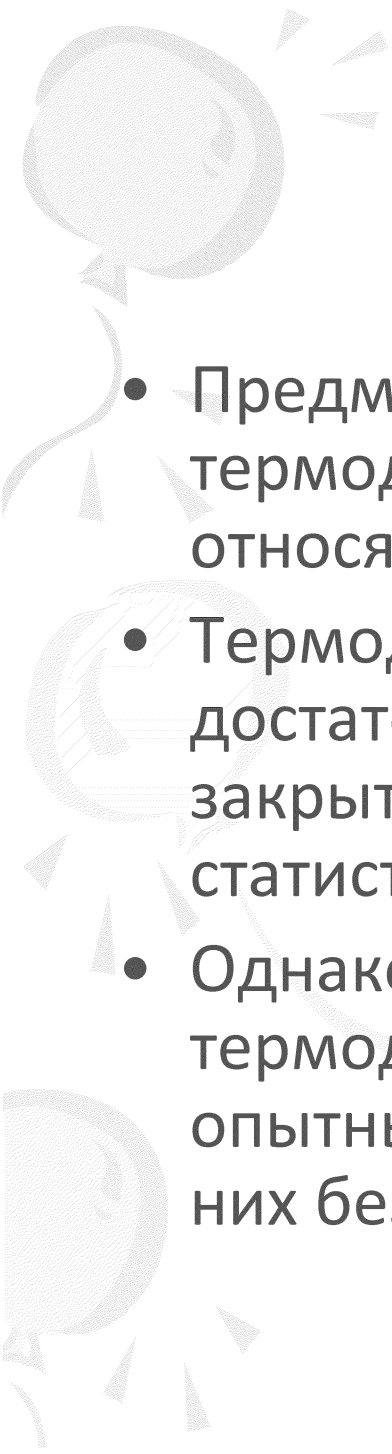
Химическая кинетика.

- изучается скорость и механизм протекания химических процессов в различных средах при различных условиях.



Электрохимия

- изучает особенности свойств растворов электролитов, явления электропроводности, электролиза, коррозии, работу гальванических элементов.



Предмет химической термодинамики

- Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области химии.
- Термодинамика приложима только к системе с достаточно большим числом атомов или молекул, к закрытой системе, для которой действительны статистические законы.
- Однако ее нельзя применять к Вселенной, ибо термодинамика создана на основании обобщения опытных данных для закрытых систем и только для них безоговорочно справедлива.

Система. Изолированные системы

- Одно из основных понятий термодинамики связано с определением «системы». **Система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды.** Границы системы можно выбирать произвольно, в том числе физические поверхности раздела. Границы очерчивают так, чтобы исследуемая термодинамическая задача решалась правильно и наиболее легко.
- **По степени однородности свойств системы делят** на гомогенные и гетерогенные. В последнем случае они включают несколько фаз.
- **По степени взаимодействия с окружающей средой** различают системы изолированные и неизолированные, закрытые и открытые.
- Изолированные системы – это системы, имеющие постоянный объем, через границы которых не происходит обмена веществом или энергией с окружающей средой.
- В противном случае мы имеем дело с неизолированной системой.
- Закрытые системы не обмениваются веществом с другими системами. Их взаимодействие с ними ограничивается только передачей теплоты и работы.
- Предметом термодинамического изучения являются только закрытые системы.

Состояние системы

- Состояние системы определяется ее свойствами (термодинамическими параметрами). Свойства системы зависят только от ее начального и конечного состояния и не зависят от пути перехода из одного состояния в другое. **Различают интенсивные и экстенсивные свойства.**
- **Экстенсивные свойства** пропорциональны количеству вещества. К их числу относятся масса и объем системы. Если к веществу массой 1 кг или объемом 1 л добавить еще такую же массу и объем, то масса и объем объединенной системы составят 2 кг и 2 л. Экстенсивные свойства системы являются аддитивными, т. е. суммирующимися.
- **Интенсивные свойства** не зависят от количества вещества, не аддитивны. К ним относятся температура, давление, плотность. Исходя из понятия аддитивности, можно представить, что, какое бы неограниченно большое число источников тепла с температурой, например, 100°C ни было составлено рядом и ни соединено тем или иным способом, температура системы не будет отличаться от 100°C .
- Наиболее важными и часто используемыми свойствами системы являются давление, объем, температура и состав.



Переход системы

- Переход системы из одного состояния в другое называют **процессом**. Если при его проведении изменяется состав, то такой процесс именуют химической реакцией.



Энергия

-мера способности системы совершать работу

Формы перехода энергии от одной системы к другой



Теплота

Работа

ПОНЯТИЯ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ

- Важные понятия в термодинамике - теплота и работа. Они не являются функциями состояния и проявляются только при проведении процесса, служат формами передачи энергии (общей меры всех видов движения) от системы к окружающей среде и обратно. Не будучи функцией состояния, работа и теплота зависят от пути проведения процесса. В соответствии с современными термодинамическими представлениями **работа есть упорядоченная форма передачи энергии, а теплота является неупорядоченной формой ее передачи.**

Внутренняя энергия U

- фундаментальное термодинамическое понятие, относится к параметрам состояния, характеризует **общий запас энергии системы, включая энергию: поступательного и вращательного движения молекул; внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы; вращения электронов в атоме; ядер атомов и т. д., но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения.**

- Термодинамика еще не умеет определять абсолютную величину внутренней энергии системы, но может измерять изменение внутренней энергии ΔU в том или ином процессе. Этого достаточно для успешного применения понятия внутренней энергии. Изменение внутренней энергии является термодинамическим параметром системы. Величина ΔU принимается положительной, если в рассматриваемом процессе она возрастает.

Первый закон термодинамики

- Первый закон термодинамики устанавливает связь между количеством получаемой или выделяемой теплоты, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы при проведении термодинамического процесса.
- Во всех случаях в закрытой термодинамической системе отношение поглощенного тепла Q к совершенной работе A есть величина постоянная ($Q/A = \text{const}$). Это отношение не зависит от свойств системы и пути ее перехода из одного состояния в другое, т. е. является термодинамическим параметром, и составляет 427 кгм/ккал. При измерении Q и A в одинаковых единицах $Q/A = 1$, в том числе и в круговом процессе.
- **Таким образом, во всяком круговом процессе работа, совершенная системой, точно равна поглощенной ею теплоте.** Следовательно, если в круговом процессе тепло не поглощается, то не производится и работа. Из сказанного вытекает одна из наиболее ярких формулировок первого закона термодинамики: вечный двигатель первого рода невозможен.

Имеются и другие, равноценные, формулировки первого закона.

- Одна из них – формулировка закона сохранения энергии: **если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то вместо нее в строго эквивалентном количестве появляется энергия другого вида.**
- Математическое выражение первого закона термодинамики может быть дано в различных формах. Наиболее общая:
 - **▲ $U = Q - A$**
 - Иными словами, в любом процессе приращение внутренней энергии какой-либо системы равно сообщаемой системе теплоте за минусом работы, совершаемой системой.

Математическое выражение первого начала термодинамики

- **Изохорно-изотермические** условия V ,
 $T = \text{const}$

$$A = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot 0 = 0$$

$$Q_V = \Delta U$$

- **Изобарно-изотермические** условия
 $p, T = \text{const}$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 - pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

Химические реакции подразделяются на **экзотермические** и **эндотермические**

- **Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду. В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$, $Q > 0$).
- **Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, следовательно, энтальпия системы повышается ($\Delta H > 0$, $Q < 0$).

Стандартные условия:

давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па

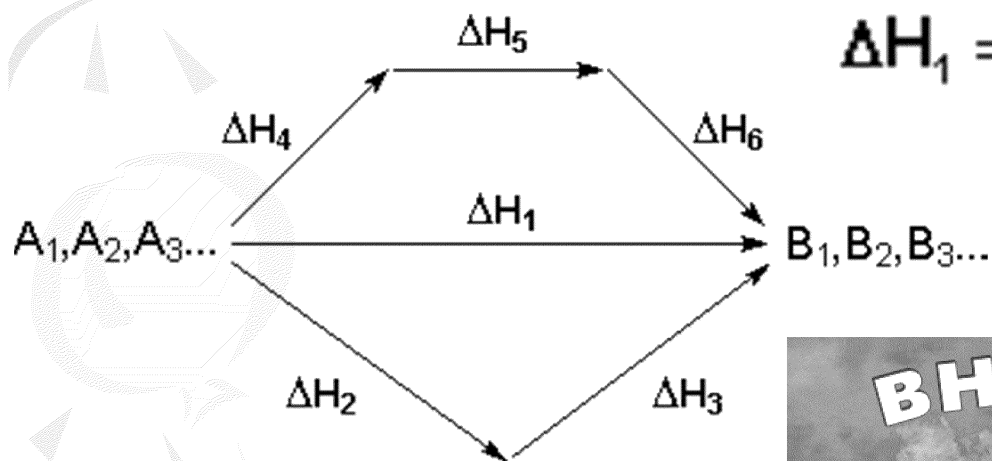
температура – 298 К \approx 25°C

$$\Delta H_{298}^0$$

Закон Гесса

Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, т.е. от пути перехода от начального состояния к конечному

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

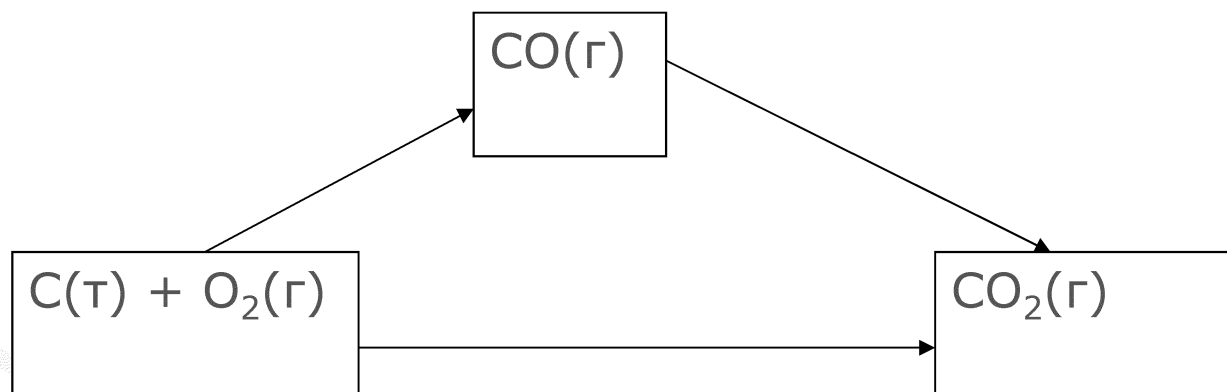


Получение CO из углерода и кислорода



$$\Delta H_1^\circ = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_2^\circ = -283 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^\circ = -393.5 \text{ кДж/моль}$$

Следствия из закона Гесса

- Энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{f,\text{продукт}}^0 - \sum \nu \cdot \Delta H_{f,\text{реагент}}^0$$

- Энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы теплот сгорания исходных веществ и алгебраической суммы теплот сгорания конечных продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{сгор},\text{реагент}}^0 - \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{сгор},\text{продукт}}^0$$

- Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку.

$$|\Delta H_{\rightarrow}| = |\Delta H_{\leftarrow}|$$

- Расчеты тепловых эффектов реакций на основе следствий из закона Гесса с использованием справочных термодинамических данных ограничены стандартными условиями ($P = 1 \text{ атм}$; $T = 298 \text{ К}$).
- Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры, т.к. при изменении температуры изменяются теплоемкости веществ – участников реакции.
- **Теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля или 1 грамма (1 кг) вещества на один градус.

C – молярная теплоемкость, Дж/(моль•К)

$C_{уд}$ – удельная теплоемкость, Дж/(г•К) или Дж/(кг•К)

По условиям измерения:

C_p – изобарная теплоемкость,

C_v – изохорная теплоемкость,

- **Средние теплоемкости** измеряются на определенном интервале температур
- **Истинные теплоемкости** соответствуют бесконечно малому изменению температуры

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$C = \left(\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C} \right) = \frac{\delta Q}{dT}$$

- **Изобарная теплоемкость**
- **Изохорная теплоемкость**

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

$$C_p - C_v = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(U + PV) - dU}{dT} = \frac{d(PV)}{dT} = \frac{d(RT)}{dT} = R \frac{dT}{dT} = R$$

$$PV = RT \quad (n = 1 \text{ моль})$$

Уравнение Кирхгофа и его интегрирование

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P \qquad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V \qquad (1)$$

$$\int_{T_1}^T d\Delta H = \int_{T_1}^T \Delta C_P dT \qquad (2)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \qquad (3)$$

1) $\Delta C_P = \text{const}$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1) \qquad (4)$$

$$\Delta C_P = \sum_j (\nu_j C_{Pj}^0)_{\text{продуктов}} - \sum_i (\nu_i C_{Pi}^0)_{\text{исх. веществ}} \qquad (5)$$

На практике интегрирование обычно проводят от стандартной температуры 298 К до заданной T , при которой протекает реакция:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_T^0 \equiv \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) \quad (6)$$

- ✓ Величина изменения теплоемкости в ходе реакции ΔC_p рассчитывается по уравнению (5) при $T=298$ К и $P=1$ атм. на основании справочных данных.
- ✓ Стандартный тепловой эффект реакции ΔH_{298}^0 рассчитывается по следствиям из закона Гесса.