

# Физическая и коллоидная химия

Ст. преподаватель, к.х.н.  
Казнина Марина Александровна

# Учебная литература

№ п/п	Наименование	Автор(ы)	Количество экземпляров в библиотеке
1	Органическая и физколлоидная химия. Практикум	И.В.Васильцова, Т.И. Бокова, Г.П. Юсупова	Эл. ресурс
2	Физическая и коллоидная химия	Н.Г Нигматуллин	Эл. ресурс
3	Физическая химия	А.А. Попова, Т.Б. Попова	Эл. ресурс
4	Адсорбционные взаимодействия на поверхности почвенных частиц	Красотина Т.С.	38
5	Курс коллоидной химии	Фридрихсберг Д.А	71
6	Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии	Красотина Т.С.	65
7	Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии	Красотина Т.С.	Элект. ресурс
8	Физическая и коллоидная химия,	Заплишный В.Н	58
9	Физическая и коллоидная химия. Практикум	Маринкина Г.А.	Элект. ресурс

# Физическая химия-

это теоретическая химия, которая рассматривает общие законы, определяющие химические процессы, а именно направление химических реакций, условие химического равновесия, протекание во времени, влияние различных факторов на химические реакции.

Современная физическая химия состоит из следующих разделов:

1. Теория строения вещества.
2. Химическая термодинамика.
3. Химическая кинетика.
4. Фазовые переходы.
5. Теория растворов.
6. Электрохимия.

# Химическая термодинамика-

это наука, которая изучает превращения различных видов энергии при химических реакциях, а также исследует возможность, направленность и предел самопроизвольности протекания химического процесса.

Теоретической основой химической термодинамики является 2 основных закона естествознания:

I-ое начало термодинамики

II-ое начало термодинамики.

# Основные понятия:

1. Термодинамическая система - это тело или совокупность тел, мысленно обособленных от окружающей среды.

Различают системы 3 видов:

- Изолированная- система, которая не обменивается с окружающей средой ни массой ни энергией.
- Закрытая – система, которая обменивается с окружающей средой только энергией.
- Открытая – система, которая обменивается с окружающей средой и массой и энергией.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется ее состоянием, а сами свойства (характеристики) – термодинамическими параметрами (давление, температура, вязкость)

Термодинамическими параметрами можно разделить на 2 группы:

- Экстенсивные, численные значения которых пропорциональны массе (объем, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия)
- Интенсивные, численные значения которых не пропорциональны массе (давление, температура)

**2. Термодинамический процесс- изменение состояние системы, которое характеризуется изменением ее термодинамических параметров.**

**Выделяют следующие термодинамические процессы:**

- 1) изотермический (  $T=\text{const}$ )**
- 2) изобарный (  $P=\text{const}$ )**
- 3) изохорный(  $V=\text{const}$ )**
- 4) адиабатический (  $\Delta Q=0$ , без теплообмена)**

**Если термодинамические параметры не изменяются с течением времени без внешних воздействий на систему, то такое состояние называется равновесным.**

**3. Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути процесса называются функциями состояния. Функции состояния являются экстенсивными свойствами, поэтому их значение обычно относят к единице количества вещества (Дж/моль)**

**4. Внутренняя энергия ( U ) - сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения (поступательной, колебательной, вращательной, энергии электронных переходов) за вычетом кинетической и потенциальной энергии, обусловленной движением и положением системы в целом. Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, но легко найти изменение ее  $\Delta U$  при переходе системы из исходного состояния 1 в конечное 2:  $\Delta U = U_2 - U_1$**

**Изменение внутренней энергии может происходить в двух формах : в форме теплоты и в форме работы.**

**5. Теплота (Q)- форма и мера передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул.**

**$Q > 0$  если тепло подводится к системе**

**$Q < 0$  если отводится от системы**

**6. Работа (W) – является мерой передачи энергии за счет упорядоченного движения большого числа частиц системы под действием каких –либо сил**

**$W > 0$  если ее совершает сама система**

**$W < 0$  если работа совершается над системой**

**Связь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливает первое начало термодинамики**

# Первое начало термодинамики

Существует несколько формулировок:

1. В любой изолированной системе общий запас энергии остается постоянным
2. Энергия никуда не исчезает и ниоткуда не появляется; различные виды энергии переходят одна в другую в строго эквивалентных количествах
3. Вечный двигатель первого рода невозможен или нельзя совершить работу без затрат энергии.

Математическая запись:

$$Q = \Delta U + W$$

Тепло, подводимое к системе, идет на изменение внутренней энергии системы и совершение системой работы против внешних сил

Если система испытывает лишь бесконечно малое изменение, то I-ое начало термодинамики записывают в виде:  $\delta Q = dU + \delta W$



В химической термодинамике рассматривается работа только против сил внутреннего давления (работа расширения):  $\delta W = p \Delta V$

Применение I-ого начала термодинамики к отдельным процессам

1) Изохорный процесс:  $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ .

Если объем системы в ходе процесса остается постоянным, то работа не совершается, тогда  $dV = 0$ :  $\delta Q_v = dU$  или  $Q_v = \Delta U$ .

Таким образом, количество поглощенной теплоты при постоянном объеме идет на увеличение внутренней энергии.

2. Изобарный процесс:  $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ .

Проинтегрируем уравнение I-начала термодинамики:  $\delta Q = dU + \delta W$

получим  $Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$ .

Группируем слагаемые с одним индексом:  $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$ .

Выражение  $H = U + pV$  называется энтальпией. Она является функцией состояния системы

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ . Если энтальпия продуктов оказывается меньше энтальпии исходных реагентов, т.е.  $\Delta H < 0$ , реакцию называют экзотермической.

Если энтальпия продуктов выше энтальпии реагентов, т.е.  $\Delta H > 0$ , реакция называется эндотермической.

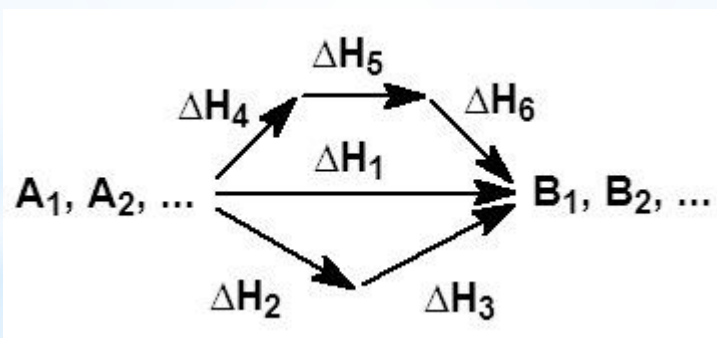
Пример:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ ,  $\Delta H = -192 \text{ кДж}$



# Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса

Если процесс протекает при постоянном объеме или давлении, при этом температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова, то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при этом процессе, называется *тепловым эффектом*

В 1836 г. Герман Гесс открыл основной закон термодинамики: *тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.*



# Следствия из закона Гесса

Следствия из закона Гесса - это расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и сгорания.

*Теплотой образования* данного вещества называется тепловой эффект образования одного моля этого сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивых агрегатных состояниях.

*Теплотой сгорания* называется тепловой эффект окисления одного моля органического соединения в молекулярном кислороде в изобарных условиях с образованием высших оксидов (воды и углекислого газа).

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n(\Delta H)_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum n(\Delta H)_{\text{исх}}^{\text{обр}}$$

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания

продуктов реакции 
$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n(\Delta H)_{\text{прод}}^{\text{сгор}} - \sum n(\Delta H)_{\text{исх}}^{\text{сгор}}$$

где  $n$  - стехиометрические коэффициенты при формулах этих веществ в уравнении химической реакции, так как стандартные значения приводятся в расчете на 1 моль.

Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры и мало зависят от давления. Чтобы сравнивать тепловые эффекты друг с другом ввели стандартные условия:

Температура 25°C или 298 К

Давление 1 атм или 760 мм. рт. ст. или 101325 Па

$\Delta H^{\circ}_{298}$  - стандартным тепловым эффектом. (См. справочную литературу). Теплота образования простых веществ в стандартном состоянии равна нулю. Тепловой эффект выражают в кДж/моль, Дж/моль, кал/моль, ккал/моль

## ***Значение закона Гесса:***

- 1) расчет тепловых эффектов химических реакций, не определяя экспериментально;**
- 2) позволяет вычислять тепловые эффекты медленно протекающих реакций, т.к. экспериментальные определения в таких случаях связаны с большой погрешностью;**
- 3) позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, которые практически не осуществимы.**

# Второе начало термодинамики

**Первое начало термодинамики не дает ответы на вопрос в каком направлении и до какого предела будет протекать процесс, связанный с превращением энергии**

**Имеются различные формулировки второго закона:**

- 1. Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу .**
- 2. Невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.**
- 3. Невозможен вечный двигатель второго рода все действия, которого сводятся к производству работы и охлаждения теплоисточника**

Для математической записи второго начала термодинамики ввели дополнительную термодинамическую величину. Такой термодинамической функцией состояния системы является энтропия. Эта функция была введена Клаузиусом (1850 г.)

$$dS = \delta Q/T.$$

Изменение энтропии ( $dS$ ) равно отношению бесконечно малого количества теплоты, поглощенной в обратимом процессе, к абсолютной температуре.

Изменение энтропии в каком-либо процессе зависит только от конечного и начального состояний системы и не зависит от пути перехода, т.е.  $\Delta S = S_2 - S_1$ .

Для изотермических процессов ( $T = \text{const}$ ):  $\Delta S = Q/T$ .

Единицы измерения: [Дж/К·моль; кал/К·моль], 1 кал = 4,184 Дж.

**Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Такие процессы как плавление, растворение испарение, химические реакции, идущие с увеличением объема системы, сопровождаются увеличением ее энтропии. Наоборот, процессы кристаллизации, конденсации, а также реакции, идущие с уменьшением объема , связаны с повышением упорядоченности в структуре системы- они сопровождаются уменьшением энтропии. Поэтому Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка или неупорядоченности в системе.**

**Больцман, используя приемы статистической термодинамики установил (формула Больцмана), что:**

$$S = k \cdot \ln W,$$

**k – постоянная Больцмана,  $k = R/N_A$  (R - газовая постоянная,  $N_A$  - число Авогадро). Термодинамической вероятностью (W) называется число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы.**

**Энтропию можно рассчитать как и энтальпию**

$$\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ} = \sum n(\Delta S)_{\text{прод}}^{\circ} - \sum n(\Delta S)_{\text{исх}}^{\circ}$$



# Свободная энергия и направление химических процессов

Критерием направленности самопроизвольных процессов при  $P, T = \text{const}$  учитывающий энтальпийную и энтропийную составляющую является термодинамическая функция  $\Delta G$  свободная энергия Гиббса:  $G = H - TS$

А изменение энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции определяется по уравнению:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum n(\Delta G)_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum n(\Delta G)_{\text{исх}}^{\text{обр}}$$

$$\Delta G_{\text{T}}^0 = \Delta H_{\text{T}}^0 - T \Delta S_{\text{T}}^0,$$

$$\text{где } \Delta H_{\text{T}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum n \Delta H_{\text{исх}}^0,$$

$$\Delta S_{\text{T}}^0 = \sum n \Delta S_{\text{прод}}^0 - \sum n \Delta S_{\text{исх}}^0.$$

**Величины  $\Delta G$  показывают осуществимость химической реакции:**

**$G = 0$  - состояние равновесия;**

**$\Delta G < 0$  - процесс возможен;**

**$\Delta G > 0$  - процесс невозможен.**