

Физическая химия: конспект лекций



А. В. Березовчук
Физическая химия:
конспект лекций

http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=181032

Физическая химия: конспект лекций: Эксмо; Москва; 2009

Аннотация

Данное учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов высших учебных заведений педагогического и технического направления. Изложены основные концепции и процессы, составляющие современную физическую химию. Материал соответствует государственному стандарту. Пособие рекомендовано в помощь студентам при подготовке к экзаменам.

Содержание

Введение	4
ЛЕКЦИЯ № 1. Идеальный газ. Уравнение состояния реального газа	6
1. Элементы молекулярно-кинетической теории	6
2. Уравнение состояния идеального газа	8
3. Кинетическая теория газов	10
4. Уравнение состояния реального газа	13
ЛЕКЦИЯ № 2. Химическая термодинамика	14
1. Системы и их классификация	16
2. Термодинамические параметры. Термодинамические показатели. Баланс напряжений	18
Конец ознакомительного фрагмента.	26

А.В. Березовчук

Физическая химия: конспект лекций

Введение

Физическая химия – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики.

Общая задача физической химии – предсказание временного хода химического процесса и конечного результата на основании данных о строении и свойствах молекул.

Термин «физическая химия» предложен *М. В. Ломоносовым*. Им же был прочитан первый курс по собственной книге «Введение в физическую химию». В 1860 г. *Н. Н. Бекетов* впервые вводит физическую химию в качестве особой учебной дисциплины, читает курс лекций в Харьковском университете, создает кафедру физической химии. В 1887 г. *В. Оствальд* в Лейпцигском университете организует кафедру физической химии. Он же выпускает первое периодическое издание по физической химии. Годом ранее *И. А. Каблуков* читает курс в Московском университете. К концу XIX в. определились три основных раздела физической

химии: химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия.

В настоящее время физическая химия полностью сформировалась как наука, включающая в себя химическую термодинамику (термохимию, фазовое равновесие), дополняющую химическую кинетику катализом, а также создала разнообразные физико-химические методы анализа.

ЛЕКЦИЯ № 1. Идеальный газ. Уравнение состояния реального газа

1. Элементы молекулярно-кинетической теории

Науке известно четыре вида агрегатных состояний вещества: твердое тело, жидкость, газ, плазма. Переход вещества из одного состояния в другое называют **фазовым переходом**. Вода, как известно, существует в трех агрегатных состояниях: в жидком (вода), твердом (лед), газообразном (пар). Это различие между тремя агрегатными состояниями определяется межмолекулярным взаимодействием и степенью сближения молекул.

Газ – агрегатное состояние вещества, в котором молекулы движутся хаотически, расположены на большом расстоянии друг от друга. В **твердых** телах расстояния между частицами малы, сила притяжения соответствует силе отталкивания. **Жидкость** – агрегатное состояние, промежуточное между твердым и газообразным. В жидкости частицы расположены близко одна к другой и могут перемещаться друг от

носителем друга; жидкость, как и газ, не имеет определенной формы.

Каждое из этих состояний можно описать набором некоторых параметров: например, состояние газа достаточно полно описывается тремя параметрами: объем, давление, температура.

Комбинация трех параметров, достаточно легко измеряемых, уже с середины XVII века, когда были созданы барометры и термометры, хорошо описывает состояние газовой системы. Именно поэтому изучение сложных многоатомных систем началось с газов. У истоков наук химии и физики стоял Р. Бойль.

2. Уравнение состояния идеального газа

Изучение эмпирических газовых законов (*Р. Бойль, Ж. Гей-Люссак*) постепенно привело к представлению об идеальном газе, поскольку обнаружилось, что давление данной массы любого газа при постоянной температуре обратно пропорционально объему, занимаемому этим газом, и термические коэффициенты давления и объема с высокой точностью совпадают для различных газов, составляя, по современным данным, $1/273 \text{ град}^{-1}$. Придумав способ графического представления состояния газа в координатах «давление – объем», *Б. Клапейрон* получил объединенный газовый закон, связывающий все три параметра:

$$PV = VT,$$

где коэффициент V зависит от вида газа и его массы.

Только через сорок лет *Д. И. Менделеев* придал этому уравнению более простой вид, записав его не для массы, а для единицы количества вещества, т. е. 1 кмоль.

$$PV = RT, (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Физический смысл универсальной газовой постоянной. R – работа расширения 1 кмоль идеального газа при нагревании на один градус, если давление не меняется. Для того,

чтобы понять физический смысл R , представим себе, что газ находится в сосуде при постоянном давлении, и мы повысим его температуру на ΔT , тогда

$$PV_1 = RT_1, \quad (2)$$

и

$$PV_2 = RT_2. \quad (3)$$

Вычитая из (3) уравнение (2), получим

$$P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1).$$

Если правая часть уравнения равна единице, т. е. мы нагрели газ на один градус, тогда

$$R = P\Delta V$$

Поскольку $P = F/S$, а ΔV равно площади сосуда S , умноженной на высоту подъема его поршня Δh , имеем

$$R = \frac{F}{S} S\Delta h = F\Delta h.$$

Очевидно, что справа получим выражение для работы, и это подтверждает физический смысл газовой постоянной.

3. Кинетическая теория газов

Очень плодотворным в середине XIX века оказалось представление о молекулярном строении вещества. Когда была принята гипотеза А. Авогадро о том, что в киломоле любого вещества содержится одно и то же количество структурных единиц: $6,02 \times 10^{26}$ кмоля = $6,02 \times 10^{23}$ моля, поскольку молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ кг/кмоль, следовательно, в 18 литрах воды находится столько же молекул, сколько в $22,4 \text{ м}^3$ водяного пара. Это позволяет легко понять, что расстояние между молекулами газообразной воды (пара) значительно больше, в среднем на один порядок, чем в жидкой воде. Можно предположить, что это выполняется для любого вещества. Считая, что в газах молекулы движутся хаотически, можно вывести так называемое **основное уравнение кинетической теории**:

$$P = \frac{1}{3} \times \frac{Na}{V_M} m v^2, \quad (4)$$

где $Na - 6,02 \times 10^{26}$ кмоль = $6,02 \times 10^{23}$ моль – число Авогадро;

V_M – молекулярный объем = $22,4 \text{ м}^3$;

m – масса одной молекулы;

v – скорость молекулы.

Преобразуем уравнение (4):

$$pV_M = \frac{1}{3} N_A m v^2 = \frac{2}{3} N_A \frac{m v^2}{2} = \frac{2}{3} N_A E_k,$$

где E_k – энергия одной молекулы.

Видно, что справа стоит полная кинетическая энергия всех молекул. С другой стороны, сравнивая с уравнением Менделеева – Клапейрона, видим, что это произведение равно RT .

Это позволяет выразить среднюю кинетическую энергию молекулы газа:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \times \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT, \quad (5)$$

где $k = R/N_A$ – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ кДж/кмоль. Зная кинетическую энергию молекулы, можно рассчитать ее среднюю скорость

$$\begin{aligned}\frac{3}{2}kT &= \frac{mv^2}{2}, \\ v^2 &= \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}, \\ v &= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.\end{aligned}\tag{6}$$

Около 1860 г. *Д. К. Максвелл* вывел функцию, описывающую распределение молекул газа по скоростям. Эта функция имеет на графике вид характерной кривой с максимумом около наиболее вероятной скорости примерно 500 м/с. Важно заметить, что существуют молекулы со скоростями, превышающими этот максимум. С другой стороны, уравнение (6) позволяет сделать вывод об увеличении доли молекул с большими скоростями при нагревании газа. Спустя почти 60 лет гениальная догадка Д. К. Максвелла была подтверждена в опытах *О. Штерна*.

4. Уравнение состояния реального газа

Исследования показали, что уравнение Менделеева – Клапейрона не очень точно выполняется при исследовании разных газов. Голландский физик **Я. Д. Ван-дер-Ваальс** первым понял причины этих отклонений: одна из них состоит в том, что вследствие огромного числа молекул, их собственный объем в целом сравним с объемом сосуда, в котором находится газ. С другой стороны, существование взаимодействия между молекулами газа слегка искажает показания манометров, с помощью которых обычно измеряют давление газа. В итоге **Ван-дер-Ваальс** получил уравнение следующего вида:

$$P + \frac{a}{V^2} \times (V - b) = RT,$$

где a , b – постоянные величины для различных газов.

Недостаток этого уравнения в том, что a и b должны быть измерены для каждого газа эмпирически. Преимущество в том, что оно включает область перехода газа в жидкую фазу при высоких давлениях и низких температурах. Осознание этого сделало возможным получать любой газ в жидкой фазе.

ЛЕКЦИЯ № 2. Химическая термодинамика

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.

В ней рассматриваются главным образом:

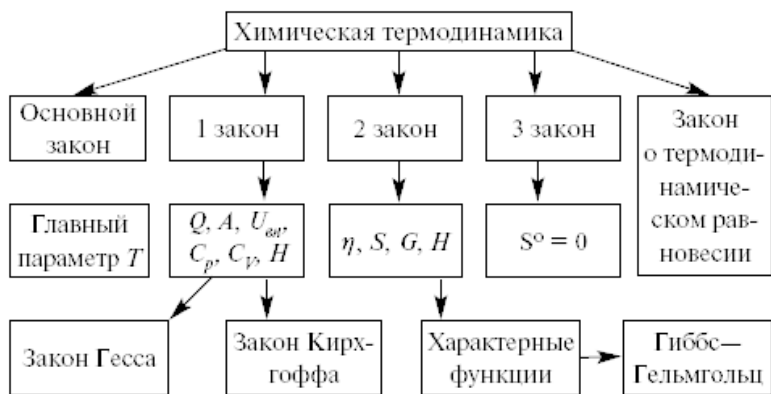
- 1) тепловые балансы процессов, включая тепловые эффекты физических и химических процессов;
- 2) фазовые равновесия для индивидуальных веществ и смесей;
- 3) химическое равновесие.

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. Значение 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.).



Основные понятия и определения

1. Системы и их классификация

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.). Составные части таких систем могут быть отделены друг от друга с помощью механических операций.

Совокупность тел, энергетически взаимодействующих между собой и с другими телами, обменивающихся с ними веществом, называется **термодинамической системой**.

Системы делят на изолированные (это те системы, которые не обмениваются энергией и веществом с другими системами), открытые (те системы, которые обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией), закрытые (системы, в которых есть только обмен энергией).

2. Термодинамические параметры. Термодинамические показатели. Баланс напряжений

Любая ТДС характеризуется параметрами: температура, давление, плотность, концентрация, мольный объем. В любой ТДС обязательно протекают процессы, и они могут быть равновесными, неравновесными, обратимыми и 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 со-

стояний системы и зависят от пути процесса, не являются функциями состояния и не являются полными дифференциалами Q, A .

Функции можно разделить на две группы: **экстенсивные** и **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.

Значение градуса температуры и начало ее отсчета произвольны. В качестве эталона можно было бы выбрать не воду, а любое другое вещество (лишь бы его свойства однозначно изменялись с температурой, были воспроизводимы и легко поддавались измерению).

Такая произвольность исчезает, если пользоваться термодинамической (абсолютной) шкалой температур, основанной на втором законе термодинамики. Начальной точкой этой универсальной шкалы является значение предельно низкой температуры – абсолютный нуль, равный $273,15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Уравнение состояния

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

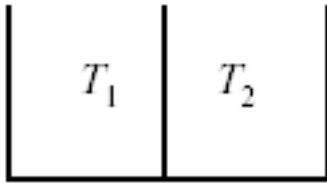
$$P = f(V, T),$$

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

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.

Понятие теплоты

Пусть дан изолированный сосуд, который разделен полупроницаемой перегородкой (рис. 1). В первой части сосуда температура T_1 , во второй – температура T_2 ; $T_1 > T_2$.



$$\frac{mv_1^2}{2} > \frac{mv_2^2}{2}$$

Рис. 1

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

Форма передачи энергии от одной части системы к другой называется **теплотой** Q .

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

Понятие работы

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

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

$$A = PdV.$$

Работа (A) определяется суммой произведений сил, действующих на систему сил (давления и изменения объема).

Работа не является полным дифференциалом, ΔA .

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

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

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

Работа и теплота являются количественными характеристиками двух форм обмена энергией между системой и окружающей средой.

Понятие внутренней энергии

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

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

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

Термодинамические показатели

К термодинамическим показателям относятся те, которые можно рассчитать, используя законы термодинамики, исходя из условий, что система находится в равновесии. Напряжение разложения:

$$U_p = \frac{\Delta G}{nF} = E_A - E_K,$$

где ΔG – изменение термодинамического потенциала;
 n – число электронов, участвующих в химической реакции;

F – число Фарадея.

$$U_p = \frac{A}{nF},$$

где A – максимальная работа, которую способна совершить система в равновесном состоянии.

$$U_p = \frac{Q}{nF} \pm T \frac{dG}{dt},$$

где Q – тепловой эффект реакций;

U_p – термодинамическая характеристика электрохимиче-

ской системы, которая мало зависит от условий электролиза.

Отклонение системы – поляризация. Электрохимическая реакция является гетерогенным процессом, и ее скорость может лимитироваться одной из стадий:

- 1) подвод реагирующего вещества к границе раздела фаз;
- 2) разряд и ионизация;
- 3) отвод продуктов реакции.

Поляризация, определяемая медленной стадией массопереноса – концентрационная. Если медленной стадией является стадия разряда ионизации, то поляризация называется **перенапряжением**. Природа и значение поляризации зависят от многих факторов: природа реагирующего вещества, материал электрода, состояние поверхности электрода, плотность тока, состав раствора и режим электролиза. **Кинетический параметр** – параметр, определяемый в реальных условиях электрохимической системы: ρ тока, $E_{\text{АКТИВ}}$, коэффициент диффузии, коэффициент переноса α (на катод), β (на анод) – доля расхода на процесс:

1) сила тока в электрохимическом аппарате $J = i_K S_{\text{ед}}$ загрузки, A , Z , i_K – в зависимости от электролита;

2) скорость электролиза – образование массы вещества за единицу времени

$$V = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{Jtq}{t} = Jq,$$

где q – электрохимический эквивалент, v электролиза – J тока,

если в 1 см^2 – $v - i$ тока.

Баланс напряжений. Напряжение на электрохимическом аппарате определяет расход электроэнергии при электролизе. Баланс напряжений на электрохимическом аппарате складывается из следующих составляющих:

$U_{\text{эл-ре}}$

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.