

# Курс лекций: **Физическая химия**

## **ЛЕКЦИЯ 1**

Предмет задачи, разделы, методы физической химии. Основные понятия и законы химической термодинамики. Нулевое начало термодинамики.

Первое начало термодинамики.

Некруговые процессы  
(изохорные, изобарные, изотермические).

**Лектор:**

**профессор**

**Краснюк Иван Иванович**

# 1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, РАЗДЕЛЫ, МЕТОДЫ ФИЗ. ХИМИИ

1.1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ - РАЗДЕЛ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ, ИЗУЧАЮЩИЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

1.2. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.3. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1) СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.

2) ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.

3) УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ.

4) ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА, АДСОРБЦИЯ, КАТАЛИЗ.

5) КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.

1.4. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

а) КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ

б) МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ (СТАТИСТИЧЕСКИЙ)

в) ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ

1.5. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМ. ТЕРМОДИНАМИКИ.

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

ТЕРМОДИНАМИКА - НАУКА, ИЗУЧАЮЩАЯ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕПЛОТЫ, РАБОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ.

*THERME* - ТЕПЛОТА, *DINAMIS* - СИЛА (ГРЕЧЕСКИЕ СЛОВА)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА - ИЗУЧАЕТ ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ОТКРЫТАЯ, ЗАКРЫТАЯ, ИЗОЛИРОВАННАЯ

СОСТОЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ

ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ (ЕСТЕСТВЕННЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ): P - ДАВЛЕНИЕ, V - ОБЪЁМ, T - ТЕМПЕРАТУРА.

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ СВЯЗАНЫ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ. ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА - УРАВНЕНИЕ МЕНДЕЛЕЕВА-КЛАПЕЙРОНА:

$$P V = n R T$$

СВОЙСТВА СИСТЕМЫ: ЭКСТЕНСИВНЫЕ И ИНТЕНСИВНЫЕ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ (ЕСТЕСТВЕННЫЕ) ПРОЦЕССЫ

НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС  
СТАЦИОНАРНЫЙ ПРОЦЕСС

РАЗЛИЧАЮТ ПРОЦЕССЫ: ИЗОБАРНЫЕ, ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ, ИЗОХОРНЫЕ, АДИАБАТИЧЕСКИЕ.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ  $U$  (реже  $E$ )  
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ЯВЛЯЕТСЯ ФУНКЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ И ИМЕЕТ ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ  $dU$  ( $\Delta U$  - ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ).

ЭНТАЛЬПИЯ  $H$  (ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ):

$$H = U + pV$$

ЭНТАЛЬПИЯ ЯВЛЯЕТСЯ ФУНКЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ И ИМЕЕТ ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ  $dH$  ( $\Delta H$  - ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ)

ТЕПЛОТА  $Q$  И РАБОТА  $W$

ПРИМЕМ: ТЕПЛОТА, ПОЛУЧЕННАЯ СИСТЕМОЙ ОТ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ПОЛОЖИТЕЛЬНА ( $Q > 0$ ), А ОТДАННАЯ СИСТЕМОЙ - ОТРИЦАТЕЛЬНА ( $Q < 0$ ). *Применяется и обратная система знаков!*

РАБОТА, СОВЕРШАЕМАЯ СИСТЕМОЙ ПРОТИВ ВНЕШНИХ СИЛ, ПОЛОЖИТЕЛЬНА ( $W > 0$ ), А СОВЕРШАЕМАЯ НАД СИСТЕМОЙ - ОТРИЦАТЕЛЬНА ( $W < 0$ ). *Применяется и противоположная система знаков!*

**2.2. НУЛЕВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ (НУЛЕВОЙ ЗАКОН):**  
ДВЕ СИСТЕМЫ, НАХОДЯЩИЕСЯ В ТЕРМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ С ТРЕТЬЕЙ СИСТЕМОЙ, СОСТОЯТ В ТЕРМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ДРУГ С ДРУГОМ.

**2.3. ПЕРВОЕ НАЧАЛО (ЗАКОН) ТЕРМОДИНАМИКИ**  
ПЕРВОЕ НАЧАЛО - ЭТО ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ.  
ФОРМУЛИРОВКИ ПЕРВОГО НАЧАЛА:  
а) ПОГЛОЩЕННАЯ СИСТЕМОЙ ТЕПЛОТА РАСХОДУЕТСЯ НА УВЕЛИЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ И НА СОВЕРШЕНИЕ ЕЮ ВНЕШНЕЙ РАБОТЫ:

$$Q = \Delta U + W \quad \text{для закрытой системы}$$

$$\delta Q = dU + \delta W \quad \text{для закрытой системы}$$

б) ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ ПЕРВОГО РОДА НЕВОЗМОЖЕН  
(ВООБРАЖАЕМАЯ МАШИНА, ПРОИЗВОДЯЩАЯ РАБОТУ БЕЗ ЗАТРАТЫ ЭНЕРГИИ).

в) ЭНЕРГИЯ МИРА ПОСТОЯННА (ФОРМУЛИРОВКА Р. КЛАУЗИ-УСА).

НЕКРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ (ИЗОХОРНЫЙ, ИЗОБАРНЫЙ, ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ)

а) ИЗОХОРНЫЙ ПРОЦЕСС ( $V = \text{const}$ )

РАБОТА РАСШИРЕНИЯ, СОВЕРШАЕМАЯ СИСТЕМОЙ, РАВНА

$$\delta W = p dV$$

ЕСЛИ  $V = \text{const}$ , то  $dV = 0$  И  $\delta W = 0$ . ТОГДА

$$\delta Q_v = dU + \delta W = dU$$

$$\delta Q_v = dU, \quad Q_v = \Delta U \quad (V = \text{const}),$$

Т.Е. ВСЯ ТЕПЛОТА, ПОГЛОЩЕННАЯ СИСТЕМОЙ, РАСХОДУЕТСЯ НА УВЕЛИЧЕНИЕ ЕЁ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ ПРИ  $V = \text{const}$ .

б) ИЗОБАРНЫЙ ПРОЦЕСС ( $P = \text{const}$ )

НАЙДЕМ РАБОТУ РАСШИРЕНИЯ ОТ  $V_1$  ДО  $V_2$  :

$$\delta W = P dV; \quad W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = p(V_2 - V_1); \quad \underline{W = P(V_2 - V_1)}$$

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА РАВНА ИЗМЕНЕНИЮ ЭНТАЛЬПИИ СИСТЕМЫ:

$$\underline{Q_p = \Delta H}; \quad \underline{\Delta H = \Delta U + P\Delta V}$$

в) ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ( $T = \text{const}$ )

$$T = \text{const}, \quad U = \text{const}, \quad dU = 0,$$

$$\delta Q_T = dU + \delta W = \delta W = PdV$$

ТЕПЛОТА ЦЕЛИКОМ ПРЕВРАЩАЕТСЯ В РАБОТУ РАСШИРЕНИЯ.  
ДЛЯ ОДНОГО МОЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$PV = RT, \quad P = \frac{RT}{V}, \quad \delta W = RT \frac{dV}{V}$$

РАБОТА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ОТ  $V_1$  ДО  $V_2$  :

$$\delta W = RT \frac{dV}{V}$$

$$\int_1^2 dW = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

г) АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

$$Q = 0, \quad Q = \Delta U + W, \quad \Delta U = -W$$

ИЗМЕНЕНИЕ  $U$  ( $\Delta U$ ) РАВНО РАБОТЕ НАД СИСТЕМОЙ



## 2.4. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

ТЕРМОХИМИЯ - РАЗДЕЛ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ, ИЗУЧАЮЩИЙ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ - КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛА, ВЫДЕЛЯЮЩЕЕСЯ ИЛИ ПОГЛОЩАЮЩЕЕСЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ, ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕССЫ

ПРИ  $P = \text{const}$   $\Delta H$  - ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ

$\Delta H < 0$  - ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

$\Delta H > 0$  - ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

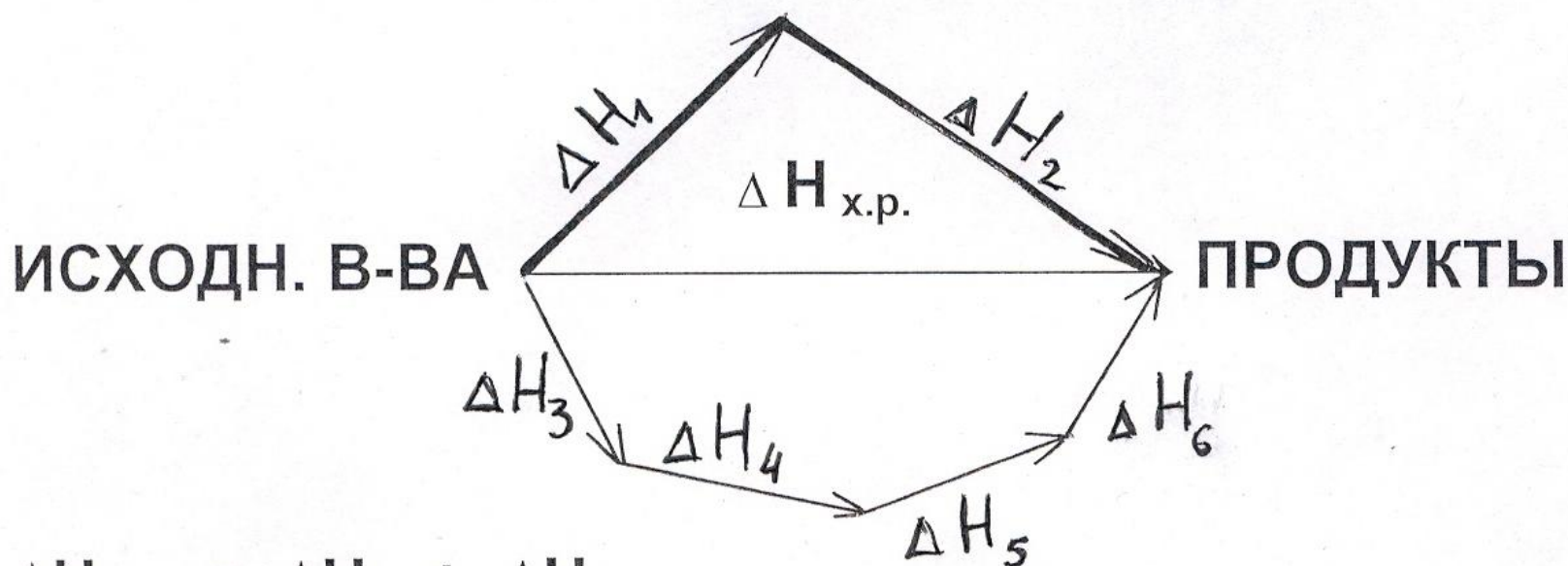
ПРИ  $V = \text{const}$   $\Delta U$  - ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ

$\Delta U < 0$  - ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

$\Delta U > 0$  - ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

# ЗАКОН ГЕССА - ОСНОВНОЙ ЗАКОН ТЕРМОХИМИИ

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ НЕ ЗАВИСИТ ОТ ПУТИ ПРОЦЕССА, А ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ТОЛЬКО НАЧАЛЬНЫМ И КОНЕЧНЫМ СОСТОЯНИЯМИ СИСТЕМЫ



$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

## СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА

### ПЕРВОЕ СЛЕДСТВИЕ

$$\Delta H_{x.p.} = \sum_j v_j \Delta H_{обр.,j} - \sum_i v_i \Delta H_{обр.,i}$$

## ВТОРОЕ СЛЕДСТВИЕ

$$\Delta H_{x.p.} = \sum v_i \Delta H_{сг.,i} - \sum v_j \Delta H_{сг.,j}$$

## СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ

ТЕМПЕРАТУРА НЕ ВХОДИТ В ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ (ЗАКОН) КИРХГОФА

ТЕПЛОЁМКОСТЬ

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{ПРИ } \Delta T \rightarrow 0$$

**ИСТИННАЯ МОЛЯРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ПРИ  $V=\text{const}$**

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v, \quad dU = C_v dT, \quad \Delta U = C_v \Delta T$$

**ИСТИННАЯ МОЛЯРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ПРИ  $P=\text{const}$**

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p, \quad dH = C_p dT, \quad \Delta H = C_p \Delta T$$

**ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ:**

$$C_p = C_v + R$$

**ДЛЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ:**

$$C_p - C_v < R$$

**ТЕПЛОЁМКОСТЬ ЗАВИСИТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ЧАСТО:**

$$C_p = a + bT + cT^2$$

$$C_p = a' + b'T + c'T^{-2} \quad \text{и др.}$$

## УРАВНЕНИЕ (ФОРМУЛА) КИРХГОФА

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_p = \Delta C_p \quad \left(\frac{d\Delta U}{dT}\right)_v = \Delta C_v$$

## ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ КИРХГОФА

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, \quad d\Delta H = \Delta C_p dT, \quad \int d\Delta H = \int \Delta C_p dT.$$

а) ПРОСТЕЙШИЙ СЛУЧАЙ:  $\Delta C_p \neq f(T)$ ,  $\Delta C_p = \text{const}$

$$\int_1^2 d\Delta H = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT; \quad \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

б) ПУСТЬ  $\Delta C_p = f(T)$ . ТОГДА ПРИ ИНТЕГРИРОВАНИИ  
НУЖНО УЧИТЫВАТЬ ЗАВИСИМОСТЬ  $\Delta C_p$  ОТ  $T$  ДЛЯ  
ВСЕХ УЧАСТНИКОВ РЕАКЦИИ