

А.П. Беляев, В.И. Кучук

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А.П. Беляева

УЧЕБНИК

**2-е издание,
переработанное и дополненное**

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебника для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 060301.65 «Фармация» по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»

Регистрационный номер рецензии 313 от 14 сентября 2011 года
ФГУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

Глава 1

Нулевой и первый закон термодинамики. Термохимия

§ 1.1. Термодинамическая система и окружающая среда

Термодинамика — раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями¹.

Раздел физической химии, применяющий законы термодинамики, для описания физико-химических систем, называется *химической термодинамикой*.

Система — это рассматриваемая часть материальной вселенной, отделенная от окружающей среды замкнутой поверхностью — границей.

Если система имеет размеры, позволяющие использовать для ее описания величины, определенные макроскопическими измерениями, система называется макроскопической.

Граница, окружающая систему, может обладать разными свойствами. В зависимости от этих свойств различают *открытые, закрытые и изолированные (замкнутые) системы*.

Открытая система имеет границу, позволяющую ей обмениваться с окружающей средой энергией и веществом (например, открытая колба с раствором, из которой может испаряться растворитель и которая может нагреваться и охлаждаться окружающей средой).

¹ Определение требует пояснения. В нем говорится, что термодинамика изучает системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, но это вовсе не означает, что законы термодинамики не применяют к неравновесным системам; их применяют даже для описания кинетики процессов (см., например, теорию активированного комплекса). Однако такое применение всегда специально обосновывается. Например, при изучении неравновесных систем их разбивают на части, а равновесие в части устанавливается гораздо быстрее, чем во всей системе, поэтому всегда можно выбрать часть такого размера, к которой были бы применимы законы термодинамики.

Закрытая система имеет границу, не позволяющую системе обмениваться с окружающей средой веществом, но допускающая обмен энергией и работой.

Например, плотно закрытая колба с раствором, из которой не может испаряться растворитель, но она может нагреваться и охлаждаться окружающей средой.

Изолированная система окружена границей, исключаяющей любое взаимодействие с окружающей средой.

Открытые и закрытые системы могут претерпевать изменения (передача теплоты от более нагретой части к менее нагретой, взаимные превращения энергии, выравнивание концентраций), при которых могут изменяться как сами системы, так и окружающая среда. Внутри же изолированной системы любые превращения не изменяют ее внутренней энергии и не вызывают изменений окружающей среды.

§ 1.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства

Если про систему говорят, что она находится в некотором определенном состоянии, то это значит, что каждое из ее свойств имеет конкретное численное значение.

Свойства системы определяются частицами, из которых эта система состоит. Важно расположение и энергия этих частиц. Отсюда следует, что для того чтобы полностью описать состояние системы и иметь возможность однозначно предсказать ее поведение в будущем, необходимо знать координаты и импульсы всех частиц, составляющих систему.

Связь между координатами и импульсами задается дифференциальными уравнениями — уравнениями движения. Количество этих уравнений определяется числом частиц в системе. Поэтому если система содержит в себе множество частиц, то решение задачи становится проблематичным (например, в 1 моле вещества содержится 6×10^{23} частиц).

Чтобы обойти возникшую трудность, было предложено перейти к так называемому макроскопическому описанию.

Макроскопическое описание — это описание с помощью физических величин, которые могут быть определены макроскопическими измерениями.

Физические величины, используемые термодинамикой для макроскопического описания, называют термодинамическими величинами.

Обоснование макроскопическому описанию дает статистическая физика, занимающаяся описанием поведения объектов, состоящих из огромного числа частиц. Причем закономерности, которые она изучает, обусловлены именно огромным числом частиц. Поэтому **термодинамика применима только для систем, состоящих из большого числа частиц.**

При построении теории исходили из следующего. Раз невозможно *однозначно* описать состояние системы, будем описывать его *вероятностно*.

Согласно современным научным представлениям для любой системы есть свой список разрешенных состояний. Вероятность нахождения системы в каждом из этих состояний описывается так называемой *функцией распределения*. При вероятностном описании именно эта функция заменяет собой все множество данных о координатах и импульсах. Функция распределения имеет колоколообразный вид с очень резким максимумом, соответствующим наиболее вероятному состоянию. Поэтому ощутимую вероятность имеют лишь состояния, непосредственно примыкающие к наиболее вероятному состоянию. Отсюда следует, что, несмотря на вероятностный характер термодинамического описания, результаты, предсказываемые ею, носят вполне определенный характер.

Наиболее вероятное состояние, предсказываемое функцией распределения, в химической термодинамике описывают термодинамическими величинами.

Термодинамические величины подразделяют на параметры и функции.

Термодинамические величины, определяющие состояние системы, называют термодинамическими параметрами.

Обычно параметры — это те физические величины, которые поддаются непосредственному измерению (например, температура, давление, объем).

Те параметры, которые полностью определяют состояние системы, называют параметрами состояния. Например, состояние идеального газа определяется двумя термодинамическими параметрами из трех (давление, объем, температура). Эти переменные и будут являться параметрами состояния.

Для более полного описания состояния системы дополнительно вводят *термодинамические функции (функции состояния)*. Термодинамические функции являются также характеристиками состояния системы, но характеристиками, которые не определяют состояние системы (как, например, температура и объем), а сами зависят от состояния системы.

Поэтому их называют функциями состояния. К ним относят такие величины, как энтропия, энтальпия и т. д.

Функция состояния, образно говоря, представляет собой «тень от системы». Она характеризует систему, а не определяет ее. Если состояние системы изменяется, то изменяется и ее тень, т. е. изменяется функция состояния. Очевидно, что «тень от системы» не зависит от пути, по которому система пришла в состояние, описываемое тенью. Она зависит только от системы и состояния системы. Поэтому функция состояния зависит только от состояния системы и не зависит от пути, по которому система переведена в это состояние.

Значения всех термодинамических величин, которыми оперирует термодинамика, являются средними значениями. Это обусловлено вероятностным характером описания в термодинамике. Наиболее вероятному состоянию соответствуют наиболее вероятные значения физических величин, а наиболее вероятными значениями являются средние значения.

Кроме разделения термодинамических величин на параметры и функции, их разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Интенсивными называют такие свойства, которые не зависят от массы.

Экстенсивными называют те величины, которые зависят от количества вещества (объем, масса, энтропия и т. д.).

Экстенсивное свойство системы в целом равно сумме соответствующих экстенсивных свойств отдельных составляющих, входящих в данную систему. Напротив, интенсивные свойства определяются природой системы и свойством аддитивности не обладают.

Окружающая среда, как и система, обладает соответствующими свойствами. Они по сравнению с параметрами системы являются внешними.

§ 1.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные

Если каждое свойство системы имеет конкретное численное значение, то система находится в конкретном состоянии, а если система может находиться в этом состоянии бесконечно долго, то говорят, что система находится в *равновесном состоянии*.

Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один из термодинамических параметров, то это означает, что в системе протекает термодинамический процесс. Многие процессы происходят самопроизвольно, т. е. без внешних воздействий, когда система предо-

ставлена самой себе. Вода течет вниз, химические реакции идут до равновесия, тепло переходит от нагретого тела к холодному.

Процессы, протекающие без внешних воздействий, получили название самопроизвольных.

Для самопроизвольных процессов можно сконструировать устройства, позволяющие получать полезную работу (вода вращает колесо турбины, химические реакции создают электрическую энергию, передача тепла заставляет двигаться паровоз).

Самопроизвольные процессы не протекают самопроизвольно в обратном направлении. Чтобы заставить подниматься воду, нужен насос. Чтобы зарядить батарею, нужен внешний источник энергии. Передача тепла от холодного к горячему требует энергетических затрат в холодильнике.

Процессы, для протекания которых требуются затраты энергии, называются несамопроизвольными.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то в итоге он непременно доходит до состояния равновесия.

Равновесным состоянием системы называют состояние, которое не изменяется во времени.

Свойства системы в равновесии связаны друг с другом уравнением состояния. С геометрической точки зрения это уравнение кривой в многомерном пространстве, образованном термодинамическими параметрами. Например, уравнение состояния идеального газа можно представить в виде кривой на плоскости в координатах давление—объем (рис. 1.1). Любое равновесное состояние изображается точкой на этой

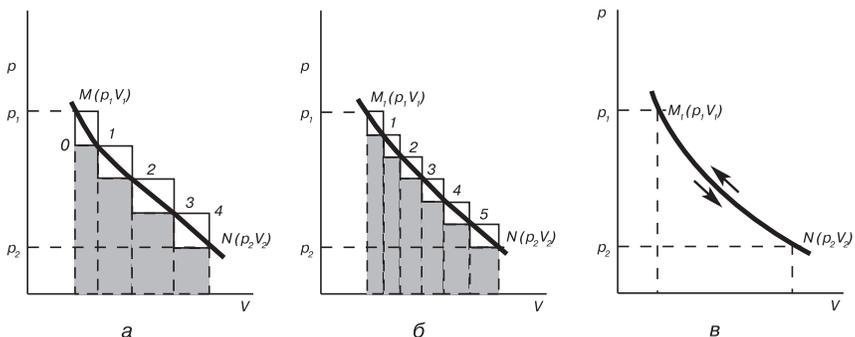


Рис. 1.1. Кривая процесса расширения (сжатия) газа при неравновесном (а, б) и равновесном (в) процессе