

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ЗАДАЧНИК

Под редакцией профессора А.П. Беляева

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ДПО «Российская медицинская академия
последипломного образования» Минздрава России в качестве учебного
пособия для студентов, изучающих физическую и коллоидную химию
в соответствии с Государственным образовательным стандартом
высшего профессионального образования по направлению подготовки
060301 «Фармация»

Регистрационный номер рецензии 163 от 26 апреля 2013 года
ФГАУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

Раздел 1

ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика представляет собой раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и условия перехода между этими состояниями.

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

1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Состояние системы описывают термодинамическими величинами, имеющими в каждом конкретном состоянии конкретные значения.

Термодинамические величины включают в себя термодинамические параметры и термодинамические функции.

Термодинамические параметры определяют состояние системы, и их можно непосредственно измерить в эксперименте (например, температуру, давление, объем, массу).

Термодинамические функции являются функциями термодинамических параметров. Они отражают состояние системы или процесса, протекающего в системе. Первые носят название функций состояния, а вторые — функций процесса. *Функции состояния* зависят только от состояния системы и не зависят от того, каким образом система оказалась в данном состоянии. *Функция состояния* — это своего рода «тень» от системы, которая изменяется или сохраняется вместе с системой. «Теней» у системы может быть много. Как тело одновременно отбрасывает несколько теней (на пол, на стены, на потолок и т. д.), так одновременно несколько функций состояния характеризуют каждую систему. Для описания системы в каждом конкретном состоянии пользуются той функцией, которая проще отражает выбранный для анализа процесс.

Функции процесса, в отличие от функций состояния, зависят от того, каким образом и при каких условиях система пришла в то или иное состояние. Например, если из пункта А под действием силы перемещается тело в пункт Б, то работа, совершаемая по разным путям, будет разной.

1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Процессом называется изменение *состояния системы*.

Процессы в термодинамике разделяют на:

- обратимые и необратимые;
- равновесные и неравновесные;
- самопроизвольные и несамопроизвольные.

Термодинамическая обратимость отличается от химической обратимости. Химическая обратимость указывает направление процесса, а термодинамическая — на то, как протекает процесс. Оценить, «как протекает процесс», помогает функция состояния, называемая *энтропией*. Она обозначается символом S , является мерой неупорядоченности и в изолированной системе не может убывать, т. е.

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) выражает *второй закон термодинамики* (закон возрастания энтропии) и позволяет корректно разделить процессы на обратимые и необратимые. Если в результате процесса энтропия возрастает ($\Delta S > 0$) — *процесс называется необратимым*, а если энтропия остается постоянной ($\Delta S = 0$) — *процесс является обратимым*. При обратимом процессе от системы можно получить *максимальное количество энергии* и его направление можно изменить, изменив на бесконечно малую величину какой-либо параметр, определяющий состояние системы. Обратимым процессом, в частности, является равновесный процесс. *Равновесным процессом* называется процесс, протекающий через бесконечное множество равновесных состояний, т. е. состояний, в которых система может находиться бесконечно долго. Если процесс включает в себя хотя бы одно неравновесное состояние, процесс называется *неравновесным*. Равновесный процесс является идеальным и протекает бесконечно долго; на практике к нему можно только приблизиться.

В изолированной системе могут протекать только процессы, не требующие затраты энергии. Такие процессы называют *самопроизвольными*¹.

Для определения обратимости процесса вычисляют изменение энтропии ΔS , привносимое процессом. Энтропия является функцией состояния, а изменение функции состояния численно равно разности

¹ Процессы, на протекание которых требуется энергия, называют несамопроизвольными.

между значениями функции состояния в конечном и исходном состояниях. Поэтому

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}, \quad (1.2)$$

где $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{исх}}$ — значения энтропии в конечном и исходном состояниях соответственно.

Значения энтропии $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{исх}}$ рассчитывают, используя свойство аддитивности энтропии: энтропия системы равна сумме значений энтропии составляющих. Энтропию составляющих находят в таблицах термодинамических величин, которые составлены для стандартных состояний. Стандартное состояние обозначается надстрочным индексом «°». Например, S° означает энтропию системы, находящейся в стандартном состоянии.

За стандартное состояние для газа приняли газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении в 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па); для твердого вещества — характерное кристаллическое состояние при 1 атм. За стандартное состояние для растворенного вещества приняли раствор, который обладает свойствами идеального раствора при единичной концентрации.

Когда вещества в стандартных состояниях превращаются в продукты реакции, находящиеся также в стандартных состояниях, изменения термодинамических величин также помечаются надстрочным символом «°», например ΔS° .

Температуру стандартного состояния указывают особо, подстрочным символом, например, S_{298}° — означает стандартную энтропию при базисной температуре $T = 298$ К.

Для нахождения значения энтропии при температуре, отличной от базисной, пользуются *третьим законом термодинамики*, который позволяет записать уравнение:

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (1.3)$$

где C_p — теплоемкость системы.

1.3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкостью называют количество теплоты δQ , при получении которого температура тела T повышается на один градус.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.4)$$

Она зависит от природы и количества вещества; от температуры и условий нагревания. Различают общую теплоемкость C , когда измеряется тепло, сообщаемое всему телу; удельную теплоемкость — теплоемкость тела единичной массы, и молярную теплоемкость c — теплоемкость 1 моль вещества. Влияние температуры на теплоемкость, в общем случае, достаточно сложно. Однако чаще всего им можно пренебречь.

Условия нагревания учитывают введением изобарной и изохорной теплоемкостей. Если процесс нагревания осуществляется при постоянном давлении, теплоемкость называется изобарной c_p

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p, \quad (1.5)$$

а если при постоянном объеме — изохорной c_v .

1.4. ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ. НУЛЕВОЙ И ПЕРВЫЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Изобарную теплоемкость можно выразить через функцию состояния, называемую энтальпией H :

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.6)$$

Энтальпией (другое название — тепловая функция) называется функция состояния, подчиняющаяся уравнению:

$$H = U + pV, \quad (1.7)$$

где p — давление; V — объем; U — внутренняя энергия.

С помощью энтальпии удобно описывать процессы, протекающие при постоянном давлении. Для таких процессов изменение энтальпии ΔH численно равно тепловому эффекту процесса.

Тепловым эффектом реакции называется наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции. Тепловой эффект принимается положительным, если тепло в ходе процесса поглощается, и отрицательным, если тепло выделяется.

При определении теплового эффекта реакции соблюдают следующие условия:

1. Исходные вещества полностью превращают в продукты реакции.
2. Температуру всех участвующих в реакции веществ поддерживают постоянной.