

Лекция 1.

Предмет физической химии, основные разделы. Химическая термодинамика, ее особенности, задачи.

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

Название науки «Физическая химия» введено М.В. Ломоносовым (1752 – 1753), который впервые сформулировал ее предмет (объект исследования) и задачи.

Объектами физической химии являются любые системы, в которых могут протекать химические превращения. Физическая химия изучает происходящие в этих системах изменения, сопровождающиеся переходом химической формы движения в различные физические формы движения – тепловую, лучистую, электрическую и т.д. Таким образом, физическая химия изучает химические процессы не сами по себе, а в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями – выделением (поглощением) теплоты, энергии излучения, прохождением электрического тока и др.

Основная задача современной физической химии – выявление детального механизма явлений.

Физическая химия изучает и объясняет основные закономерности, определяющие направление химических процессов, скорость их протекания, влияние на них среды, примесей, излучения и т.д.

Для современной физической химии центральной является проблема установления связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Сегодня не может быть химика, творчески работающего в любой области, который бы не использовал знания физической химии в конкретных исследованиях. Физическая химия является теоретическим обоснованием неорганической, органической, аналитической химии и химической технологии.

Главными разделами физической химии являются:

1. Химическая термодинамика.
2. Химическая кинетика.
3. Электрохимия.
4. Коллоидная химия.
5. Квантовая химия

Химическая термодинамика.

Определение и предмет термодинамики. Микроскопическое и макроскопическое описание системы. Понятие функции распределения. Термодинамическое описание.

Термодинамика – раздел физической химии, изучающий наиболее общие *свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и процессы перехода между этими состояниями.*

Она не описывает протекание процессов во времени. Однако, она дает точные соотношения между измеренными свойствами системы и отвечает на вопрос, насколько глубоко

пройдет та или иная химическая реакция, прежде чем будет достигнуто равновесие. Она также позволяет уверенно предсказывать влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие.

Очевидно, что для того, чтобы понять сделанное определение, необходимо представлять, что значит «макроскопическая система», что значит «состояние системы», что значит «термодинамическое равновесие», что значит «переход системы между состояниями». С выяснения этих понятий мы и начнем изучение термодинамики.

Термодинамическая система это рассматриваемая часть материальной вселенной. Она отделена от окружающей среды замкнутой поверхностью – границей.

Если эта граница исключает всякое взаимодействие с окружающей средой, то, системе называют *изолированной* (или замкнутой).

Если через границу *проходит вещество*, систему называют *открытой*.

Если через границу не *проходит вещество*, систему называют *закрытой*. Теплота может поступать в закрытую систему или выделяться из нее.

Если через границу не *проходит тепло*, систему называют *теплоизолированной*, а саму теплоизолирующую границу, в ряде случаев, называют *адиабатической* оболочкой, хотя корректно было бы теплоизолирующую границу называть адиабатической оболочкой только в том случае, когда в системе имеет место адиабатический процесс.

Об особенностях адиабатического процесса, мы поговорим, чуть позже. Когда мы познакомимся с понятием энтропии.

Если про систему говорят, что она находится в некотором определенном состоянии, то это значит, что каждое из ее свойств имеет конкретное численное значение. Свойства же системы определяются частицами, из которых эта система состоит. Важно расположение и энергия этих частиц. В связи с этим наиболее общим определением состояния системы будет:

Микросостоянием системы называют конкретную конфигурацию распределения всех частиц системы в геометрическом пространстве при конкретном распределении энергии между этими частицами.

Отсюда следует, что для того чтобы полностью описать состояние системы и иметь возможность однозначно предсказать ее поведение в будущем, необходимо знать координаты q_i и импульсы p_i 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 10^{23} частиц).

Чтобы обойти возникшую трудность было предложено перейти от микроскопического описания к макроскопическому. Науку, которая занимается макроскопическим описанием систем, назвали термодинамикой.

Итак, *термодинамика занимается макроскопическим описанием систем*. Термодинамическое описание, означает макроскопическое описание.

Теперь, рассмотрим, в чем же состоит макроскопическое описание.

В основу термодинамического описания положена статистическая физика. Статистическая физика занимается описанием поведения объектов, состоящих из огромного числа частиц. Причем, *закономерности, которые она изучает, обусловлены именно огромным числом частиц.* Эти закономерности ни в коей мере не могут быть сведены к чисто механическим, независимо от того, какой механикой, квантовой или классической, описывается поведение системы.

Запомните: Термодинамика применима только для систем состоящих из огромного числа частиц!

При построении термодинамики исходили из следующего. Раз мы не можем *однозначно* описать состояние системы, будем исходить из описания вероятностного.

Термодинамическое описание это – вероятностное описание.

При вероятностном описании все множество данных о координатах и импульсах заменяется *одной* функцией – функцией распределения.

Понятие функции распределения вводится через понятие вероятности. Понятие вероятности же вводится через понятие ансамбля.

Ансамбль это бесконечно большое число совершенно одинаковых систем, над которыми в одно и то же время проводится один и тот же опыт.

Чтобы понять вышесказанное, обратимся к примеру.

Предположим, имеется сосуд с идеальным газом, т.е. в некотором пространстве находится огромное число маленьких шариков, которые двигаются со всевозможными скоростями.

Чтобы микроскопически полностью описать такую систему, а этот сосуд с газом и будет системой, нам необходимо иметь данные о координатах и скоростях (импульсах) каждого из шариков – молекул газа. Только в этом случае, решая уравнения движения, мы сможем предсказывать будущее такой системы. Например, сможем ответить на вопрос: «сколько молекул газа ударятся в единицу площади сосуда в некоторый, наперед заданный, момент времени t_0 ?»

В термодинамике же, как бы, поступают следующим образом.

Берут множество совершенно одинаковых сосудов с совершенно одинаковым газом (ансамбль сосудов). В некоторый в один для всех момент времени t_0 , в каждом сосуде проводят измерение числа ударов в единицу площади.

Имея подобные данные вычисляют вероятности. Например, $P(y_1)$ - вероятность того, что число ударов в некоторый, наперед заданный, момент времени будет равно y_1 . По определению ее вычисляют, как предел отношения.

$$P(y_1) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(1)}{n} \quad (1.1)$$

Здесь $n(1)$ - число систем в ансамбле, в которых число ударов оказалось равным y_1 ; n - общее число систем в ансамбле.

Аналогично можно вычислить вероятность для любого числа ударов. Например, y_2 .

Таким же образом можно вычислить вероятность того, что число ударов будет меньше y_1 .

$$P(y < y_1) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(y < y_1)}{n} \quad (1.2)$$

Здесь $n(y < y_1)$ - число систем в ансамбле, в которых число ударов оказалось меньше y_1 .

Вероятности подобного рода можно будет вычислить для любого y_i .

Таблица, полученных результатов, позволяет нам построить график, который будет отражать некоторую функцию. Эта функция получила название *функции распределения вероятности значений случайной величины*.

Эту функцию легко построить. Действительно, какова вероятность того, что число ударов будет меньше нуля? Нуль. Следовательно, функция выходит из нуля. Теперь ответим на вопрос " Какова вероятность того, что число ударов будет меньше бесконечности?" Единица. Следовательно, функция асимптотически стремится к единице. Таким образом, в общем случае функция распределения вероятности значений случайной величины имеет вид? демонстрируемый на рис.1.1.

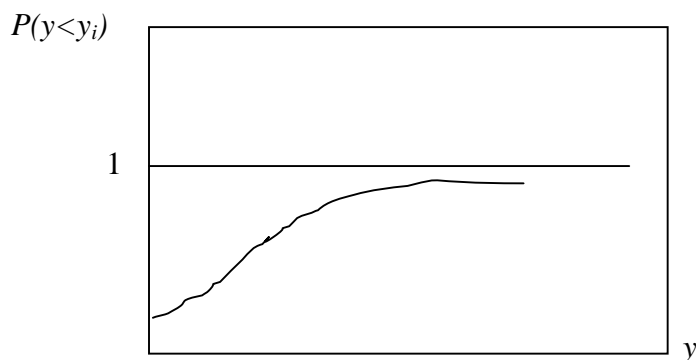


Рис.1.1. Типичный вид функции распределения вероятности случайной величины

Однако, эта функция оказалась мало наглядной и трудно анализируемой. Поэтому ввели другую функцию, представляющую собой частную производную от *функции распределения вероятности значений случайной величины*, взятую по значениям случайной величины. В нашем примере - по переменной y .

Эту, вновь полученную функцию назвали *функцией плотности вероятности случайной величины*

$$\varphi(y) = \frac{\partial P(y < y_i)}{\partial y} \dots (1.3)$$

Функция плотности вероятности случайной величины получила самое широкое распространение. В связи с этим, очень часто, говоря о функции распределения плотности вероятности случайной величины, упускают слово плотность, т.е. говорят "функция распределения случайной величины", а подразумевают функцию распределения плотности вероятности. Типичный вид функции распределения плотности вероятности демонстрирует рис.1.2.

Распространенность функции плотности вероятности следует из ее наглядного вида и удобства практического применения.

Попытаемся продемонстрировать это. Для этого воспользуемся приближением и перепишем определение (1.3) в виде:

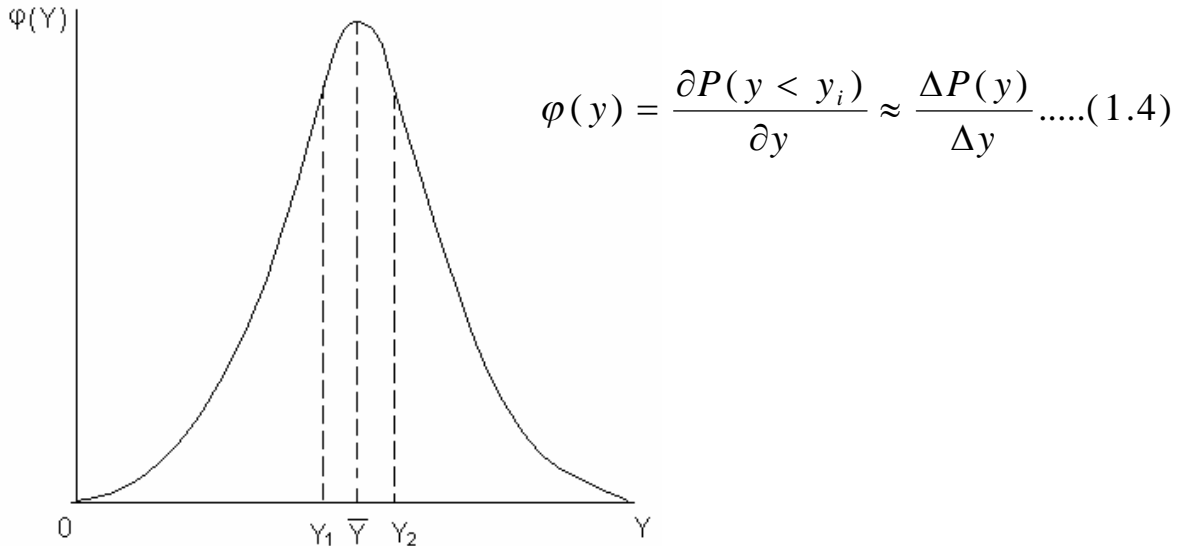


Рис. 1.2. типичный вид функции плотности вероятности случайной величины

Установим физический смысл $\Delta P(y)$. Выберем на оси абсцисс некоторый интервал $\Delta y = y_2 - y_1$ (рис.1.2). Значению аргумента y_1 соответствует значение функции распределения $P(y < y_1)$. Значению аргумента y_2 соответствует значение функции распределения $P(y < y_2)$.

Каждое из этих значений вычисляется в соответствии с определением. Учитывая это, рассчитаем величину $\Delta P(y)$:

$$\Delta P = P(y < y_2) - P(y < y_1) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(y < y_2)}{n} - \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(y < y_1)}{n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(y < y_2) - n(y < y_1)}{n} \dots\dots(1.5)$$

Здесь $n(y < y_1)$, $n(y < y_2)$ – число систем в ансамбле с числом ударов меньше y_1 и y_2 , соответственно.

Как можно видеть из (1.5), в числителе отношения под знаком предела находится число, отражающее число систем в ансамбле с числом ударов о стенку ,больше y_1 , но меньше y_2 .. Это, в соответствии с определением вероятности, означает, что $\Delta P(y)$ – есть вероятность того, что в исследуемой системе в момент измерения будет о стенку сосуда ударятся число атомов из интервала $y_1 < y < y_2$.

Перепишем (1.4) в виде:

$$\Delta P(y) \approx \varphi(y) \cdot \Delta y \dots\dots(1.6)$$

В правой части (1.6) произведение, численно равное площади под кривой функции распределения плотности вероятности в интервале аргументов $y_1 - y_2$. В левой – вероятность того, что в исследуемой системе число ударов о стенку сосуда будет больше y_1 но меньше y_2 . Следовательно, можно сделать вывод:

Площадь под кривой функции распределения плотности вероятности случайной величины, ограниченная на оси абсцисс некоторым интервалом значений аргумента, численно равна вероятности, с которой случайная величина может принять эти значения.

Отсюда же следует, что максимум функции распределения соответствует наиболее вероятному значению случайной величины. Ведь для одного и того же интервала значений случайной величины площадь под кривой, соответствующая одному и тому же выбранному интервалу значений будет максимальна, когда она вычисляется под максимумом кривой.

Рассмотренный нами пример показывает, что для того чтобы полностью описать систему (хотя и вероятностно) нет необходимости иметь данные о всех координатах и скоростях частиц, составляющих систему. Нет необходимости решать совместно множество дифференциальных уравнений. Достаточно только иметь функцию распределения.

В термодинамике такой функцией распределения является функция распределения энергии.

Именно функция распределения энергии позволяет термодинамике полностью описывать состояние системы, заменяя все множество данных о координатах и скоростях частиц, составляющих систему.

Величина максимума функции распределения зависит от числа частиц в исследуемой системе. Чем больше частиц, тем больше максимум. Термодинамика имеет дело с системами, состоящими из огромного числа частиц. Для таких систем функция распределения будет отличной от нуля лишь в непосредственной близости к точке максимума. Это значит, что вероятности других состояний системы практически равны нулю. И предсказания термодинамики, в этом смысле, приобретают практически определенный, а не вероятностный характер.

Более того, поскольку максимум функции чрезвычайно резкий, то если наблюдать за системой относительно большой промежуток времени, то для подавляющей части этого промежутка времени система будет проводить в состоянии соответствующем максимуму функции распределения. Поэтому, об этом состоянии говорят как о равновесном состоянии.

Сделаем главные выводы:

1. *Термодинамика применима только для систем состоящих из огромного числа частиц.*
2. *Термодинамика имеет дело только с равновесными состояниями.*
3. *Состояние называется равновесным, если система проводит в нем подавляющую часть времени*
4. *Термодинамическое описание основано на использовании функции распределения энергии.*

Термодинамические параметры и функции состояния системы. Экстенсивные и интенсивные свойства.

Непосредственно функция распределения используется только в теоретических исследованиях. Реально же для описания состояния системы используют термодинамические величины, которые отражают или определяют функцию распределения.

Термодинамическими величинами называют физические величины, характеризующие макроскопическое состояние системы.

Термодинамические величины подразделяют на параметры и функции.

Параметры системы, определяющие состояние системы, называются параметрами состояния.

Обычно это те параметры, которые поддаются непосредственному измерению (типа температура, давление, объем).

Найдено, что данного количества газа или жидкости состояние системы полностью определяется двумя переменными 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 это так же характеристики состояния системы, но характеристики, 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. *Очень грубо, для себя: то, что определяет состояние системы, назвали параметрами состояния, а то, чем характеризуется состояние системы, назвали функциями состояния.*

Кроме классификации на параметры и функции, все характеристики состояния делят на экстенсивные и интенсивные.

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

Экстенсивные характеристики обладают свойством аддитивности, т.е. экстенсивное свойство системы в целом равно сумме соответствующих экстенсивных свойств отдельных составляющих системы.

Интенсивными называют характеристики системы, которые не зависят от количества вещества. Это, например, температура, химический потенциал и т.д.

Интенсивные характеристики свойством аддитивности не обладают. Они определяются природой системы.

Термодинамические функции и параметры состояния характеризуют данное состояние, поэтому при переходе системы из одного состояния в другое, изменение этих параметров не зависит от пути процесса и условий процесса, а определяется только начальными и конечными состояниями системы.

Свойства системы в равновесии связаны друг с другом уравнением состояния $f(p, V, T) = 0$.

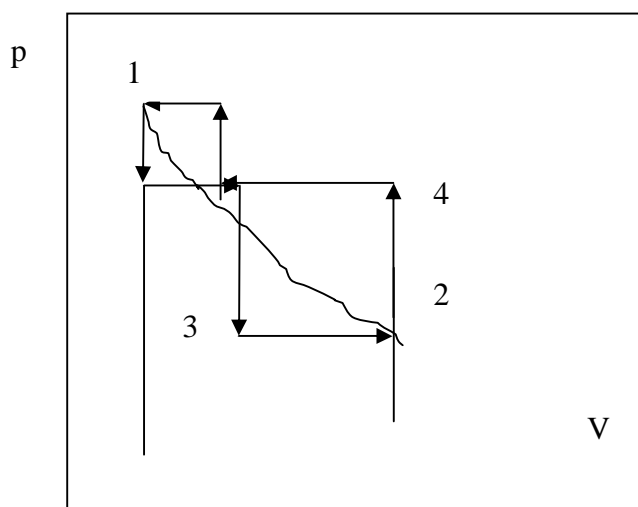
С геометрической точки зрения это уравнение кривой, отнесенное к трем осям p , V , T . Любое равновесное состояние изображается точкой на этой кривой. При равновесии термодинамические параметры постоянны. При изменении любого термодинамического параметра осуществляется термодинамический процесс.

Термодинамический процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний, называется равновесным и такой процесс u_1 может быть обратимым.

Обратимость предполагает возвращение системы в первоначальное состояние *без изменения в окружающей среде*.

Обратимым называется процесс, который можно в любой момент заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-нибудь независимую переменную на бесконечно малую величину. Такие процессы являются идеализацией реальных процессов; экспериментально к ним можно приблизиться, но никогда нельзя достигнуть. Чтобы провести конечный процесс обратимо, нужно бесконечно большое время. Обратимые процессы очень важны для теории, потому, что они дают наибольшую работу, которая может быть вообще получена при данном изменении от состояния 1 до состояния 2. Это как раз то количество работы, которое необходимо, чтобы вернуть систему в исходное состояние. При *необратимом* процессе работы производится меньше, чем нужно затратить, чтобы вернуть систему в начальное состояние.

Представим себе газ, заключенный в цилиндр, который снабжен невесомым поршнем,двигающимся без трения, и поддерживается при постоянной температуре. Уменьшим внешнее давление на поршень на бесконечно малую dp , объем газа увеличится на dV . Следующее бесконечно малое уменьшение давления вызовет новое расширение. По мере того как давление постепенно уменьшается, происходит ряд последовательных перемещений поршня (приращение объема). Работа, произведенная при таком переходе системы из состояния 1 в состояние 2 (работа расширения), будет равна площади под кривой 12.



При необратимых условиях работа расширения будет равна площади под ломанной 132. Работа сжатия (переход из 2 в 1) при обратимых условиях - опять площадь под кривой. При необратимых она больше. Это площадь под ломаной 241. Следовательно, только при обратимом процессе расширения работы полученной при расширении

Рис.2.1. Условное изображение равновесного (1, 2) и неравновесного (1, 3, 2 и 2, 4, 1) процесса расширения (1, 2 и 1, 3, 2) и сжатия (2, 1 и 2, 4, 1).

будет достаточно, чтобы осуществить обратный процесс сжатия газа до исходного состояния.

При обратимом процессе от системы можно получить максимальное количество работы, а при обратимом совершении процесса над системой нужно затратить минимальное количество работы.

Понятие обратимости термодинамического процесса не совпадает с понятием обратимости для химической реакции, при протекании которой возможны изменения в среде при возвращении в исходное состояние.

В круговом процессе изменение термодинамических параметров равно нулю, независимо от того, обратимым или необратимым путем был осуществлен процесс.