



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

**Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ СПО**

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

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)**

**Москва ■ Юрайт ■ 2016**

УДК 54(075.32)

ББК 24.5я723

К88

**Авторы:**

**Кудряшева Надежда Степановна** — доктор физико-математических наук, профессор (п. 1.3, гл. 2—7, 12—15, п. 16.3—16.4, 17.3, 17.6—17.8, 18.2—18.6);

**Бондарева Лидия Георгиевна** — кандидат химических наук, доцент Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета (гл. 1, п. 2.3, гл. 8—11, п. 15.1, 16.1—16.2, 17.1—17.2, 17.4—17.5, 18.1, 18.6—18.8, примеры решения задач и задачи для самостоятельного решения, практические работы, вопросы для самоконтроля).

**Рецензент:**

**Бурмакина Г. В.** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН.

**Кудряшева, Н. С.**

К88

Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для СПО / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 340 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-9916-7021-0

Изучение физической химии является одной из важнейших составляющих образовательного процесса современных специалистов, так как этот предмет предполагает выявление количественных связей между физическими и химическими явлениями, обеспечивает фундаментальные основы понимания механизмов функционирования природных объектов и механизмов воздействия токсичных соединений на различные процессы, происходящие в живой и неживой природе.

В данном учебнике освещены классические разделы физической химии, изложены ее основные законы, приводятся примеры их применения как к химическим, так и биохимическим процессам. Уделяется внимание роли равновесий и самопроизвольных процессов в экосистемах, свойствам растворов, каталитическим процессам, включая ферментативные. Разобраны решения типовых задач и предложены задания для самоконтроля.

*Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по биологическим направлениям и специальностям, а также других естественнонаучных и инженерно-технических направлений и специальностей.*

*Авторы будут благодарны за пожелания и критические замечания в адрес учебника*

УДК 54(075.32)  
ББК 24.5я723



*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

ISBN 978-5-9916-7021-0

© Кудряшева Н. С., Бондарева Л. Г., 2012  
© ООО «Издательство Юрайт», 2016

## Оглавление

Предисловие .....	10
Введение.....	13

### ЧАСТЬ I ТЕРМОДИНАМИКА

<b>Глава 1. Введение в химическую термодинамику .....</b>	<b>18</b>
1.1. Возникновение и развитие.....	18
1.2. Основные понятия и определения .....	21
1.3. Идеальные газы. Уравнение состояния идеальных газов.....	37
<b>Глава 2. Первый закон термодинамики. Термохимия ....</b>	<b>39</b>
2.1. Первый закон термодинамики .....	39
2.2. Первый закон термодинамики в изобарных, изохорных, изотермических и адиабатических условиях для идеальных газовых систем .....	43
2.3. Тепловые эффекты химических реакций .....	44
2.4. Стандартные условия .....	48
2.5. Термохимические законы.....	49
2.5.1. Закон Гесса.....	49
2.5.2. Закон Кирхгофа.....	59
2.5.3. Закон Лавуазье – Ломоносова – Лапласа.....	64
2.5.4. Тепловые эффекты фазовых превращений .....	65
<b>Глава 3. Второй закон термодинамики .....</b>	<b>66</b>
3.1. Понятие об энтропии. Статистическая термодинамика и физический смысл энтропии.....	66
3.2. Классическое введение энтропии как термодинамической функции.....	76
3.3. Изменение энтропии как критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе .....	77

---

3.4. Абсолютное значение энтропии .....	78
3.4.1. Постулат Планка (третий закон термодинамики) .....	78
<b>Глава 4. Термодинамические потенциалы .....</b>	<b>82</b>
4.1. Фундаментальное уравнение Гиббса .....	84
4.2. Изменение энергии Гиббса в химических реакциях...	86
4.3. Химический потенциал .....	93
4.4. Примеры расчета свободной энергии.....	95
<b>Глава 5. Понятие о фазовых равновесиях .....</b>	<b>100</b>
5.1. Правило фаз Гиббса.....	103
5.1.1. Однокомпонентные системы .....	104
5.1.2. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона .....	108
5.2. Энтропия испарения .....	110
<b>Глава 6. Химическое равновесие.....</b>	<b>112</b>
6.1. Основные понятия .....	112
6.2. Закон действия масс. Константы равновесия .....	113
6.3. Изотерма химической реакции (уравнение Вант-Гоффа).....	116
6.4. Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара и изохора химической реакции .....	119
<b>Глава 7. Термодинамика растворов .....</b>	<b>122</b>
7.1. Основные определения .....	122
7.2. Образование растворов. Растворимость .....	123
7.2.1. Растворимость газов в газах .....	124
7.2.2. Растворимость газов в жидкостях.....	125
7.2.3. Взаимная растворимость жидкостей.....	126
7.2.4. Растворимость твердых веществ в жидкостях...	127
7.3. Связь между составом жидкого раствора и пара. Законы Коновалова.....	128
7.4. Растворы неэлектролитов .....	132
7.4.1. Давление насыщенного пара разбавленных растворов. Закон Рауля.....	132
7.4.2. Давление пара идеальных и реальных растворов. Отклонения от закона Рауля .....	133
7.4.3. Температура кристаллизации разбавленных растворов .....	135
7.4.4. Температура кипения разбавленных растворов.....	136

---

7.4.5. Осмотическое давление в разбавленных растворах.....	137
7.5. Растворы электролитов.....	140
7.5.1. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации.....	140
7.5.2. Слабые электролиты. Константа диссоциации.....	141
7.5.3. Сильные электролиты.....	142
7.5.4. Электропроводность растворов электролитов.....	144
7.6. Понятие активности растворенного вещества.....	145
7.7. Коллигативные свойства растворов.....	146
<b>Глава 8. Основы линейной неравновесной термодинамики.....</b>	<b>148</b>
8.1. Основные положения.....	148
8.1.1. Локальное термодинамическое равновесие.....	149
8.1.2. Примеры перекрестных явлений.....	157
8.1.3. Некоторые свойства функции диссипации. Теорема Глендорфа — Пригожина.....	159
8.2. Вычисление термодинамических сил.....	160
8.3. Равновесные соотношения.....	161
8.4. Непрерывные системы.....	163
8.5. Однородные системы.....	166
8.6. Прерывные системы.....	167
<b>Глава 9. Статистическая термодинамика.....</b>	<b>170</b>
9.1. Основные постулаты статистической термодинамики.....	170
9.2. Сумма по состояниям и ее свойства.....	175
9.3. Молекулярная сумма по состояниям идеального газа.....	178
9.4. Расчет термодинамических функций идеальных газов статистическими методами.....	182
9.5. Теорема о распределении по степеням свободы.....	184
<b>Глава 10. Термодинамические свойства реальных газов.....</b>	<b>187</b>
10.1. Состояние реальных газов.....	187
10.2. Конденсация.....	190
10.3. Критические явления.....	192
10.4. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	194
10.5. Вириальное уравнение состояния.....	200
10.6. Закон соответственных состояний.....	204

10.7. Термодинамические функции реальных газов .....	206
10.8. Фугитивность (летучесть) и методы ее расчета .....	211
<b>Глава 11. Статистическая термодинамика классических реальных газов .....</b>	<b>216</b>
11.1. Общие соотношения статистической термодинамики .....	216
11.2. Статистическая термодинамика идеального одноатомного газа .....	218
11.3. Модельные представления о реальных газах .....	220
11.3.1. Модель решеточного газа .....	220
11.3.2. Модель решеточного газа с взаимодействием .....	222
11.4. Реальное статистическое описание реальных газов .....	224
11.4.1. Вывод закона соответственных состояний .....	225
11.4.2. Связь второго вириального коэффициента с парным потенциалом .....	226
11.4.3. Общее выражение для вириальных коэффициентов .....	230
<b>ЧАСТЬ II</b>	
<b>ЭЛЕКТРОХИМИЯ</b>	
<b>Глава 12. Основы электрохимических реакций .....</b>	<b>236</b>
12.1. Электрические потенциалы на фазовых границах .....	237
12.2. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента .....	242
12.3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста .....	244
12.4. Классификация электродов .....	246
12.4.1. Электроды первого рода .....	246
12.4.2. Электроды второго рода .....	247
12.4.3. Электроды сравнения .....	247
12.4.4. Индикаторные электроды .....	249
12.4.5. Окислительно-восстановительные электроды .....	250
12.5. Электрохимический ряд напряжений металлов .....	252
<b>Глава 13. Электролиз .....</b>	<b>254</b>
13.1. Основные понятия и определения .....	254
13.2. Напряжение разложения электролита. Поляризация электродов .....	258
13.3. Законы электролиза .....	262
13.4. Химические источники тока .....	262
13.5. Топливный элемент .....	265

<b>Глава 14. Коррозия и методы борьбы с ней.....</b>	<b>268</b>
14.1. Основные понятия и определения. Классификация коррозионных процессов.....	268
14.2. Химическая коррозия.....	270
14.3. Электрохимическая коррозия. Подземная коррозия.....	271
14.4. Подземная коррозия. Коррозия под действием блуждающих токов.....	274
14.5. Биологическая коррозия.....	276
14.6. Методы защиты от коррозии.....	277

### ЧАСТЬ III

#### КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

<b>Глава 15. Кинетика химических реакций .....</b>	<b>282</b>
15.1. Введение и определения кинетики химических реакций.....	282
15.2. Скорость химической реакции.....	287
15.3. Основной постулат химической кинетики (закон действия масс в химической кинетике).....	290
15.4. Порядок реакции.....	295
15.5. Уравнения односторонних реакций нулевого, первого и второго порядков.....	298
15.6. Молекулярность элементарных реакций.....	302
15.7. Методы определения порядка реакции.....	303
15.8. Сложные реакции и их классификация.....	305
15.9. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.....	307
15.10. Кинетика двусторонних (обратимых) реакций.....	311
15.11. Кинетика гетерогенных химических реакций.....	312
15.12. Фотохимические реакции.....	313
<b>Глава 16. Катализ .....</b>	<b>316</b>
16.1. История открытия явления катализа.....	316
16.2. Катализ в промышленности и живой природе.....	317
16.3. Основные определения.....	317
16.4. Ферментативные реакции. Уравнение Михаэлиса.....	320

### ЧАСТЬ IV

#### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

<b>Глава 17. Адсорбция .....</b>	<b>326</b>
17.1. Поверхностная энергия. Адсорбция.....	326
17.2. Адсорбция на границе раствор – пар.....	328

17.3. Адсорбция на границе твердое тело – газ .....	331
17.4. Теории адсорбции .....	334
17.4.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.....	334
17.4.2. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни .....	336
17.4.3. Уравнение Фрейндлиха.....	337
17.5. Адсорбция на границе твердое тело – раствор.....	339
17.5.1. Молекулярная адсорбция из растворов.....	339
17.5.2. Адсорбция из растворов электролитов .....	339
17.6. Адсорбция на границе водный раствор – воздух .....	340
17.7. Мицеллообразование.....	342
17.8. Двойной электрический слой и электрокинетические явления.....	344
<b>Глава 18. Коллоидные системы.....</b>	<b>350</b>
18.1. Основные понятия.....	350
18.2. Методы получения лиофобных коллоидов .....	355
18.3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем (броуновское движение и диффузия).....	356
18.4. Оптические свойства коллоидных систем .....	357
18.5. Молекулярные взаимодействия и особые свойства поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение .....	358
18.6. Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов..	361
18.6.1. Строение коллоидной мицеллы.....	361
18.6.2. Коагуляция лиофобных коллоидов.....	363
18.6.3. Механизм и кинетика коагуляции золей электролитами.....	365
18.6.4. Взаимная коагуляция золей .....	366
18.6.5. Старение золей и пептизация.....	367
18.7. Кинетическая устойчивость золей. Седиментация....	368
18.8. Очистка коллоидных систем.....	370
<b>Примеры решения задач .....</b>	<b>372</b>
Часть I. Термодинамика .....	372
Часть IV. Коллоидная химия .....	390
<b>Задачи для самостоятельного решения .....</b>	<b>397</b>
Часть I. Термодинамика .....	397
Часть II. Электрохимия .....	410
Часть IV. Коллоидная химия.....	414



---

<b>Лабораторный практикум по курсу «Физическая химия» ...</b>	<b>419</b>
<b>Литература .....</b>	<b>467</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>469</b>

## Предисловие

Методы физической и коллоидной химии давно перестали быть прерогативой химиков или физиков. Они уже много лет используются специалистами в области биофизики, биохимии, биотехнологии, физиологии, экологии, производства лекарственных средств, геологии, практической медицины и других смежных специальностей.

Основная цель курса — сформировать представление об основных проблемах физической и коллоидной химии и научить основным методам экспериментального исследования в физикохимии (планирование, постановка и обработка эксперимента).

Программа курса включает основные разделы физической и коллоидной химии. В разделе «Физическая химия» изучаются термодинамические характеристики, свойства растворов, электрохимические процессы, фазовые равновесия двухкомпонентных систем, химическая кинетика и пр. В разделе «Коллоидная химия» рассматриваются поверхностные явления, дисперсные системы (золи и гели), отдельно рассмотрены эмульсии, пены, а также седиментационный и вискозиметрический анализ. Список предлагаемых вопросов поможет самостоятельно подготовиться к сдаче экзамена по курсу.

Приступать к решению задач по разделам следует только после изучения соответствующих глав учебника.

В основу практикума были положены данные из научных и учебных источников, а также опыт, накопленный в ходе преподавания дисциплины в Сибирском федеральном университете. Основное внимание уделяется изложению методических подробностей эксперимента, которые необходимо учитывать в ходе выполнения задания, оформлению работы и анализу полученных результатов. Каждая работа должна быть закончена краткими выводами, не являющимися простым перечислением того, что сделано. Практикум составлен в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессиональ-

ного образования и рассчитан на студентов нехимических специальностей высших учебных заведений.

В Приложении приведены таблицы величин и физико-химические константы, необходимые для расчетов в процессе выполнения лабораторных работ.

В результате изучения дисциплины студент должен:

**знать**

- цель и задачи физической химии, способы их решения; основные понятия, законы и модели физической и коллоидной химии, физико-химические явления и закономерности, используемые в физической химии; метрологические требования при работе с физико-химической аппаратурой; правила техники безопасности работы в химической лаборатории и с физической аппаратурой; растворы и процессы, протекающие в водных растворах; основные начала термодинамики, термохимии, включая роль и значение термодинамических потенциалов, следствия из закона Гесса; химическое равновесие, способы расчета констант равновесия; фазовые равновесия; основы физико-химического анализа; свойства разбавленных растворов; растворы электролитов; электродные потенциалы и электродвижущие силы; кинетику химических реакций; катализ; физико-химические основы поверхностных и дисперсных явлений; основы фазовых и физических состояний полимеров, возможности их изменений; основные свойства высокомолекулярных веществ;

**уметь**

- самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по физической химии; пользоваться основными приемами и методами физико-химических измерений; работать с основными типами приборов, используемых в физической химии; рассчитывать термодинамические функции состояния системы, тепловые эффекты химических процессов; рассчитывать константы равновесия, равновесные концентрации реагентов, равновесный выход продуктов реакции, степень превращения исходных веществ; смещать равновесия в растворах; собирать простейшие установки для проведения лабораторных исследований; измерять элементарные физико-химические параметры растворов; проводить элементарную статистическую обработку экспериментальных данных в физико-химических экспериментах; обрабатывать, анализировать и обобщать результаты физико-химических наблюдений и измерений;

***владеть***

- методами статистической обработки экспериментальных результатов физико-химических исследований; методикой оценки погрешностей физико-химических измерений; методами колориметрии, поляриметрии, потенциометрии, спектрофотометрии, рефрактометрии, криометрии, хроматографии; навыками интерпретации рассчитанных значений термодинамических функций с целью прогнозирования возможности осуществления и направления протекания химических процессов; техникой проведения основных физико-химических экспериментов; техникой экспериментального определения рН растворов при помощи индикаторов и приборов; физико-химическими методами анализа веществ, образующих истинные растворы и дисперсные системы; навыками приготовления, оценкой качества, способами повышения стабильности дисперсных систем; навыками проведения научных исследований для установления взаимосвязи физико-химических свойств.

## Введение

### Физическая химия — учение о химическом процессе

Граница между химией и физикой уже в момент появления научной химии была весьма условной. На протяжении XVII—XVIII вв. еще можно было говорить о более или менее явных различиях в предметах этих наук; к предмету химии относились процессы, сопровождавшиеся изменением состава вещества. Однако начало XIX в. ознаменовалось стремительным взаимным проникновением физики и химии. Атомно-молекулярную теорию вряд ли можно считать исключительно химической теорией; изучение тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции, нельзя рассматривать в рамках одной только химии. Создание гальванического элемента, электролиз, открытие оптической активности веществ, установление связи между теплоемкостью и атомной массой существенно размыли границу между этими науками.

К середине XIX в. окончательно оформилась и начала стремительно развиваться пограничная область науки — физическая химия, и связано это с именем М. В. Ломоносова. Он впервые дал определение физической химии как науки: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в сложных телах при химических операциях». В 1752—1754 гг. Ломоносов читал лекции, содержание которых приведено в его работе «Введение в истинную физическую химию». Во всех своих работах по химии Ломоносов применял количественные методы исследования и указывал на необходимость знания физики и математики при изучении химии: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

Впервые после Ломоносова преподавание курса физической химии в 1860 г. ввел Н. Н. Бекетов, профессор Харьковского университета. Первый учебник по физической химии был издан также в России в 1876 г. профессором МГУ Н. Н. Любавиным.

В Западной Европе в 1887 г. (более чем через столетие после Ломоносова) немецкий ученый В. Оствальд начал читать курс физической химии в Лейпцигском университете. В этом же году стал издаваться журнал по физической химии, и эта наука получила официальное всемирное признание.

Предметом изучения новой науки можно считать химический процесс — его скорость, направление, сопровождающие его тепловые явления и зависимость этих характеристик от внешних условий. Законы, описывающие химический процесс, могут иметь одинаковый вид для совершенно различных процессов.

Все известные химические реакции независимо от природы реагирующих веществ сопровождаются различными физическими явлениями — выделением или поглощением теплоты, света, изменением объема, возникновением электрического тока. В свою очередь, на химические реакции влияют и физические факторы — температура, давление, свет, радиация и т.д. Так, например, химические реакции в гальванических элементах являются причиной появления электрического тока, горение сопровождается выделением теплоты и света. Пример действия электрического тока — различные химические реакции при электролизе. Под воздействием света протекают многие химические реакции, в том числе и сложные превращения, в результате которых из воды и диоксида углерода синтезируются углеводы (фотосинтез). Все это указывает на тесную взаимосвязь физических и химических явлений. Установление этой связи — основная задача физической химии.

Современная физическая химия разделяется на практически самостоятельные области: химическую термодинамику, химическую кинетику, электрохимию, фотохимию, учение о газах, растворах, химических и фазовых равновесиях, катализ. В качестве самостоятельных разделов физическая химия включает также квантовую, радиационную химию, фотохимию, кристаллохимию, учение о строении вещества, физико-химический анализ и др., а также является теоретической основой для исследований в областях

неорганической, органической и аналитической химии, в разработке химической технологии.

Раздел физической химии — коллоидная химия — превратился в самостоятельную науку. Коллоидная химия изучает физико-химические свойства систем, в которых одно вещество в виде отдельных мелких частиц (от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  см) распределено в другом веществе. Частицы в таких системах имеют большую суммарную поверхность, что и определяет особые свойства коллоидных систем. Именно особые свойства поверхности раздела фаз и являются предметом изучения коллоидной химии. Коллоидную химию иногда называют «химия поверхностных явлений». В одном из ее разделов рассматривается физикохимия высокомолекулярных соединений: природные полимеры — белки, целлюлоза, крахмал и синтетические — полиэтилен, поливинилхлорид и др. имеют молекулы, которые по размерам приближаются к коллоидным частицам.

Годом возникновения коллоидной химии как науки считают 1861 г., когда английским ученым Т. Гремом были сформулированы основные представления о коллоидных системах и введен термин «коллоид». В России основоположником коллоидной химии был ботаник и химик Киевского университета И. Г. Борщов (1833—1878). В 1905 г. Д. И. Менделеев писал, что вопросы коллоидной химии «должно считать передовыми и могущими иметь большое значение во всей физике и химии». Большие заслуги в развитии физической и коллоидной химии принадлежат русским ученым Д. И. Менделееву, Д. П. Коновалову, Н. С. Курнакову, Н. А. Курнакову, Н. Н. Семенову, П. А. Ребиндеру, Н. А. Шилову, Н. П. Пескову, А. Н. Фрумкину, В. А. Каргину.





**ЧАСТЬ I**

**ТЕРМОДИНАМИКА**



# Глава 1

## ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

---

В результате изучения материала главы 1 студент должен:  
**знать** основные понятия и определения химической термодинамики;

**уметь** оперировать полученными знаниями, делать основные выводы из уравнения состояния идеальных газов;

**владеть** понятийным аппаратом химической термодинамики.

---

### 1.1. Возникновение и развитие

Важнейшую роль в создании представлений о химическом средстве и химическом процессе сыграли физические исследования середины XIX в. в области термодинамики. Еще в 1765 г. Дж. Уатт начал экспериментальные исследования паровой машины, которые затем были продолжены широким кругом исследователей. Никола Леонар Сади Карно, исследуя практическую задачу преобразования тепла в работу паровых машин, предложил рассматривать этот принцип в самом общем смысле, сформулировав тем самым общий метод решения задачи — термодинамический, заложивший основу термодинамики. Определяя коэффициент полезного действия (КПД) тепловых машин, Карно вывел свой знаменитый цикл, КПД которого не зависит от свойств рабочего тела (пара, газа и т.д.) и определяется лишь температурами теплоотдатчика и теплоприемника.

Карно первым вскрыл связь теплоты с работой, хотя и исходил поначалу из концепции теплорода, признававшей теплоту неизменной по количеству субстанцией. Так или иначе, Карно заложил основы термодинамики как раздела физики, изучающего наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика стала развиваться на основе фундаментальных принципов или начал, являющихся обобщением результатов многочисленных наблюдений и экспериментов.

*Первое начало термодинамики* (закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам) гласит: *при сообщении термодинамической системе определенного количества теплоты в общем случае происходит приращение внутренней энергии системы, и она совершает работу против внешних сил.* Выше отмечалось, что первым, кто связал теплоту с работой, был Карно, но его работа о механическом эквиваленте теплоты в силу запоздалой публикации не оказала решающего воздействия на формирование первого начала термодинамики. Однако идея о том, что теплота — не субстанция, а сила (энергия), одной из форм которой и является теплота, и эта сила, в зависимости от условий, выступает в виде движения, электричества, света, магнетизма, теплоты, которые могут превращаться друг в друга, — существовала в умах исследователей. Для превращения данной идеи в ясное и точное понятие необходимо было определить общую меру этой силы. В 1840-х гг. это сделали независимо друг от друга Р. Майер, Дж. Джоуль и Г. Гельмгольц.

Юлиус Роберт Майер в 1842 г. сформулировал закон эквивалентности механической работы и теплоты и рассчитал механический эквивалент теплоты. Джеймс Прескотт Джоуль экспериментально подтвердил предположение о том, что теплота является формой энергии, и экспериментально доказал эквивалентность превращения механической работы в теплоту. Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц в 1847 г. математически обосновал закон сохранения энергии, показав его всеобщий характер.

Рудольф Юлиус Иммануил Клаузиус и Уильям Томсон (лорд Кельвин) в начале 1850-х гг. сформулировали второе начало термодинамики, утверждающее невозможность самопроизвольного перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (Клаузиус) и невозможность полного преобразования теплоты в работу (Томсон). Клаузиус начал детально разрабатывать механическую теорию теплоты, ввел в термодинамику важнейшие понятия внутренней энергии и энтропии.

Распространив принцип возрастания энтропии замкнутой системы на всю Вселенную, Клаузиус высказал гипотезу о тепловой смерти Вселенной. Концепция «тепловой смерти» у Клаузиуса заключена в формулировке второго начала термодинамики в виде следующего положения: *энтропия Вселенной стремится к максимуму.* Постулат Клаузиуса и концепция тепловой смерти вызвали большое количество возражений; были придуманы многочисленные эксперименты, казалось, противоречащие принципу Клау-

зиуса. Очень тонкий мысленный эксперимент, например, осуществил в 1870 г. Максвелл (так называемый демон Максвелла).

Развивая взгляды Клаузиуса, Людвиг Больцман и Джеймс Клерк Максвелл в 1870-е гг. показали статистический характер второго начала термодинамики. Формулировки второго начала термодинамики не соответствовали традиционным механическим представлениям, согласно которым все процессы обратимы. Кинетическая теория теплоты сделала это несоответствие противоречием. Эти трудности были преодолены Максвеллом и Больцманом, которые ввели понятие вероятности физических явлений и поставили на место динамических законов в механике статистические законы в термодинамике. Закон возрастания энтропии у Больцмана получил простую интерпретацию: *система стремится к наиболее вероятному состоянию*.

Значительно позже — в 1906—1911 гг. — различные формулировки третьего начала термодинамики, позволившего рассчитывать абсолютные значения энтропии вещества, предложили Вальтер Герман Нернст и развивший его взгляды Макс Карл Эрнст Людвиг Планк.

Окончательно взаимосвязь между механическими процессами и тепловыми явлениями была установлена в кинетической теории газов. Гельмгольц в 1847 г. выдвинул гипотезу о том, что внутренняя причина взаимопревращения механической работы и теплоты лежит в сведении тепловых явлений к явлениям механического движения. В 1856—1857 гг. немецкий физик Август Карл Крёниг и Рудольф Клаузиус разработали кинетическую теорию теплоты, получив уравнение, связывающее среднюю кинетическую энергию молекул с температурой. Статистический метод в теорию газового состояния ввели в 1860—1865 гг. Л. Больцман и Дж. Максвелл. Большое значение для создания кинетической теории теплоты имели исследования законов газового состояния. На основе законов Бойля и Гей-Люссака французский физик Бенуа Поль Эмиль Клапейрон получил в 1834 г. уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона), обобщенное в 1874 г. Д. И. Менделеевым. В 1871 г. в своей дипломной работе Иоганн Дидерик Вандер-Ваальс вывел уравнение состояния реальных газов, учитывающее взаимное притяжение молекул газа и их собственный объем.

## 1.2. Основные понятия и определения

*Химическая термодинамика* — наука, изучающая условия устойчивости систем и законы, их определяющие. *Термодинамика* — наука о макросистемах. Она позволяет аргументно определить принципиальную невозможность того или иного процесса. Физические и химические явления в ней исследуются с помощью основных законов термодинамики. Состояние рассматриваемых объектов 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 (рис. 1.1).

Рассматривают 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. Знание их позволяет решать задачи для производственной и научно-исследовательской работы.

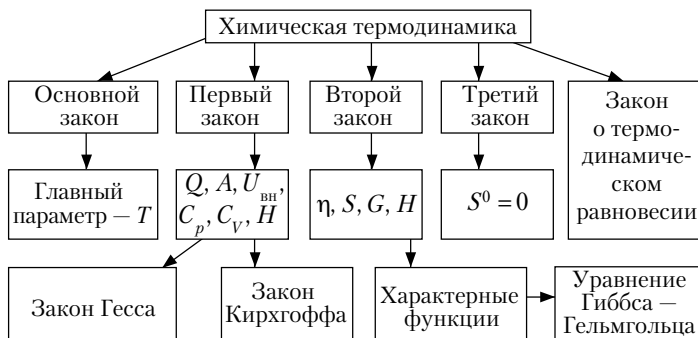


Рис. 1.1. Основные законы и параметры химической термодинамики

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.).

При изложении основных положений термодинамики пользуются определенными понятиями.

*Система* — тело или несколько тел, находящихся во взаимодействии (диффузия, теплообмен, химическая реакция) и отделенных от окружающей среды (рис. 1.2). 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. Составные части гомогенной системы не могут быть выделены из нее с помощью простых механических приемов (фильтрация, 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 такой системы могут быть отделены друг от друга с помощью механических операций.

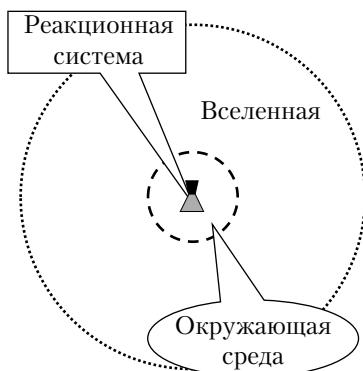


Рис. 1.2. Схематическое положение системы

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*.

Под понятием *тело* в химической термодинамике подразумевается какое-либо вещество (например, вода, воздух, железо, соль, раствор вещества), которое характеризуется определенными свойствами (плотность, температура, давление, концентрация и др.) и занимает определенный объем, при этом его внешний вид (цвет, форма) представляется несущественным.

Всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), условно отделяемый от окружающей среды, является *термодинамической системой*. Это может быть кристалл минерала, раствор любого вещества в какой-либо емкости, газ в баллоне, отдельная клетка организма или организм в целом. При взаимодействии системы с окружающей средой она может получать или отдавать энергию в виде тепла или работы. Так, горячий кусок металла, охлаждаясь, отдает энергию окружающему воздуху. Газ, заключенный в цилиндр, закрытый поршнем, при расширении совершает работу. Кроме того, система может обмениваться со средой веществом в результате, например, диффузии вещества из системы в окружающую среду и наоборот. В соответствии с различными видами взаимодействия с окружающей средой все термодинамические системы можно классифицировать следующим образом.

1. Если система не обменивается со средой ни энергией, ни веществом, то эта система называется *изолированной*.

В природе не существует изолированных систем. Любая реальная система взаимодействует с окружающей средой. И поэтому понятие *изолированная система* — это воображаемое теоретическое построение. Представим себе, например, реагирующую смесь из водорода и кислорода в запаянном сосуде со стенками из теплоизоляционного материала. Такая система не обменивается с окружающей средой энергией и веществом, хотя мы понимаем, что идеальной теплоизоляции нет, и эту систему можно считать изолированной на небольших промежутках времени, когда незначительным, но все же имеющим место теплообменом можно пренебречь.

Экспериментальное исследование изолированной системы невозможно, так как для получения информации о ее состоянии нужно вводить в нее сигналы и получать их обратно, что противоречит определению понятия *изолированная система*. Но мы будем пользоваться этим понятием, помня о его идеализированном характере.

2. Система называется *закрытой (замкнутой)*, если между ней и окружающей средой возможен обмен энергией в виде теплоты и (или) работы, но невозможен обмен веществом. Пример — закрытый сосуд с веществом. Искусственные замкнутые экосистемы — еще один интересный пример. В этих рукотворных системах имитируются условия существования организмов в космических кораблях, используется только внешняя энергия, а все необходимые для организмов (включая человека) вещества производятся внутри системы, при этом осуществляется и утилизация отходов в результате замкнутых циклов. Работы с замкнутыми экосистемами в настоящее время активно ведутся в Кэннеди Спейс Центре (США). В 1970-х гг. ведущими специалистами в этом направлении считались ученые Института биофизики СО РАН (г. Красноярск).

3. *Открытой* является система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией. Примеры: живые организмы по отношению к окружающей среде, клетка по отношению ко всему организму в целом.

На рис. 1.3 представлены все три типа систем.

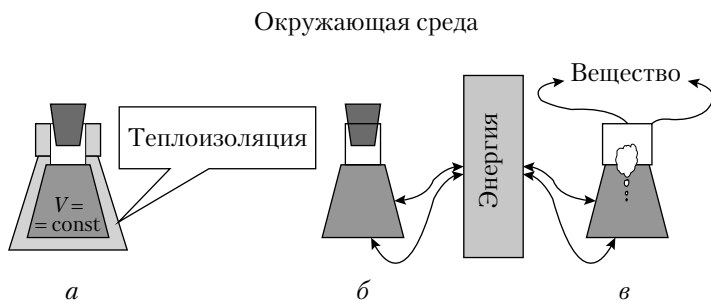


Рис. 1.3. Схематическое изображение трех типов систем (в виде реакционной колбы):

а — изолированная; б — замкнутая; в — открытая

*Теплота и работа.* Прежде чем перейти к рассмотрению изменения внутренней энергии  $U$  в зависимости от пара-



метров состояния системы, разъясним понятия *теплота* и *работа*. Энергия, теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах — джоулях (Дж). На основании этого можно ли считать, что эти понятия равнозначны?

Когда мы говорим об энергии, то представляем себе запас возможной, но еще неосуществленной работы. Можно ли сказать, что теплота и работа есть «запас теплоты» или «запас работы»? Когда проявляется теплота, то имеется, по меньшей мере, два тела: одно, которое отдает энергию (с более высокой температурой), и другое (с меньшей температурой), которое получает ее за счет разности температур. Точно так же, когда выполняется работа, то имеется тоже, по меньшей мере, два тела: одно, которое развивает силы, совершающие работу, и другое, к которому эти силы приложены. Первое тело, производящее работу, отдает энергию, второе тело получает ее. То есть понятия «теплота» и «работа» связаны с *процессом передачи энергии*, и не относятся к *состоянию системы*. Теплота и работа представляют два возможных **способа передачи энергии** от одного тела к другому, от одной системы к другой.

*Теплота представляет собой совокупность микрофизических актов процесса передачи энергии (обмен энергией при соударении молекул, атомов, излучения квантов света и т.д.), т.е. неупорядоченного способа обмена энергии между системами вследствие хаотичности перемещения частиц, что более вероятно, чем направленное движение всех частиц.*

Возникновение теплоты в процессе всегда свидетельствует о малоэффективном способе передачи энергии, так как вероятность того, что хаотическое движение получит определенную направленность для совершения работы маловероятно. Поэтому полный переход энергии посредством теплоты в работу невозможен, хотя работа может перейти в теплоту целиком.

*Работа — это любая макрофизическая, упорядоченная, направленная форма передачи энергии за счет передвижения масс под действием каких-либо направленных сил.*

Обмен энергией между системой и внешней средой обусловливается работой ( $A$ ), совершаемой этой системой:

$$A = pdV. \quad (1.1)$$

Работа определяется суммой произведений сил, действующих на систему (давления и изменения объема). Работа не является полным дифференциалом  $\Delta A$ .

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

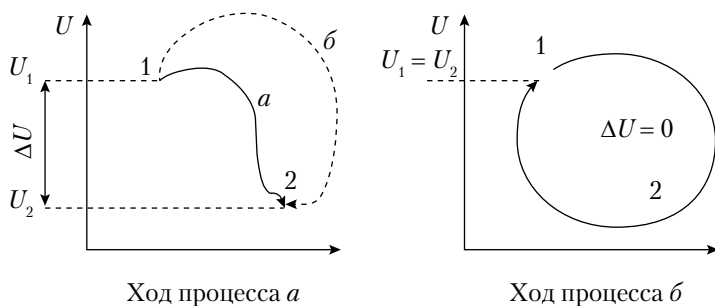
Работа может быть использована на пополнение запасов различных видов энергии: электрической, магнитной, кинетической и др. Теплота же, как способ передачи энергии, без преобразования ее в работу, может пополнять только запас внутренней энергии системы. Количество поглощенной (выделенной) теплоты в процессе, как и совершенной работы, *зависит от способа проведения процесса* (например, проводится ли процесс при постоянном объеме или постоянном давлении). Следовательно, и теплота, и работа *не являются функциями состояния* (в противоположность энергии). В системе энергия может быть сообщена двумя единственно возможными способами: в виде работы  $A$  и тепла  $Q$ . 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.

Внутренняя энергия является *функцией состояния*. Функция состояния обладает двумя особенностями:

- при переходе системы из одного состояния в другое изменение параметра не зависит от пути перехода;
- если система совершает круговой процесс, возвращаясь в исходное состояние, то изменение параметра системы равно нулю.

На рис. 1.4, *a* схематично представлено изменение внутренней энергии системы в процессе перехода ее из состояния 1 в состояние 2 по пути *a* или *б*. Независимо от пути перехода изменение внутренней энергии, равное  $\Delta U = U_2 - U_1$  оказывается одним и тем же, поскольку оно определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.



**Рис. 1.4. Изменение внутренней энергии системы:**  
*a* — при переходе из состояния 1 в состояние 2 по пути *a* или *б*;  
*б* — при переходе через различные состояния в исходное состояние 1

В случае же совершения какого-то процесса и возвращения системы в исходное состояние (рис. 1.4, б) изменение внутренней энергии оказывается равным нулю:  $\Delta U = 0$ . В этом случае мы даже не можем сказать, а был ли процесс, если будем судить только по начальным и конечным параметрам состояния, не принимая во внимание фактор времени.

Внутренняя энергия  $U$  определяется параметрами состояния системы: температурой  $T$ , давлением  $P$ , объемом  $V$ :

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

которые в свою очередь связаны с кинетической и потенциальной энергией частиц системы.

Энергия системы складывается из энергии ее составных частей, т.е. она обладает свойством аддитивности:

$$U_{\text{системы}} = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + \dots + U_n.$$

Так как запас внутренней энергии  $U$  зависит и от количества вещества, то для определенности и простоты при расчетах в химической термодинамике условились относить его к 1 моль вещества.

Единицей измерения внутренней энергии служит джоуль (Дж) или в старых литературных изданиях — калория (кал), которые связаны между собой простым соотношением:  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ .

Вычислить или экспериментально определить *абсолютное значение* внутренней энергии системы в начальном  $U_1$

и в конечном состоянии  $U_2$  мы не можем (ведь нам даже не известны все виды энергии). При изменении состояния системы, т.е. при переходе ее из начального состояния с запасом внутренней энергии  $U_1$  в конечное с запасом внутренней энергии  $U_2$ , которое сопровождается энергетическими эффектами, мы можем найти *изменение* запаса внутренней энергии  $\Delta U$  системы (рис. 1.5):

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.2)$$

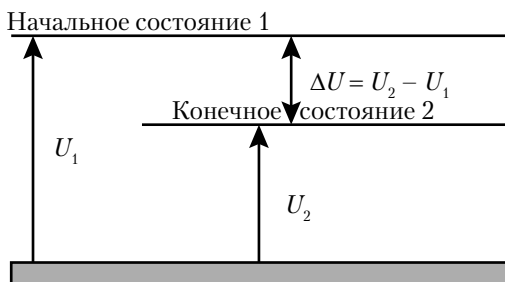


Рис. 1.5. Изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое

На первый взгляд это парадокс: не зная величин  $U_2$  и  $U_1$ , можно найти их разницу ( $U_2 - U_1$ ). Говоря о переходах системы в различные состояния, представим себе, что переход изолированной системы из состояния 1 в состояние 2 связан с изменением внутренней энергии  $\Delta U_1$ , а при обратном переходе (из состояния 2 в состояние 1) в исходное состояние — с изменением внутренней энергии  $\Delta U_2$ . Если  $\Delta U_1$  и  $\Delta U_2$  не равны  $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$ , то мы получаем при этих переходах или выигрыш, или потерю внутренней энергии системой, которая вследствие изолированности системы ничем не компенсируется. Однако это невозможно, так как в противном случае нарушается закон сохранения энергии: энергия возникает из ничего или теряется неизвестно куда. Поэтому одной из формулировок *первого закона термодинамики* является утверждение: **в изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.**

Внутренняя энергия системы зависит от ее состояния, определяемого параметрами  $T$ ,  $P$ ,  $V$ , и, соответственно,  $\Delta U$  — изменение внутренней энергии — также будет зависеть от этих параметров.