

Физическая и  
коллоидная химия

- **Физическая химия** изучает взаимосвязь химических процессов и физических явлений, которые их сопровождают, устанавливает закономерности между химическим составом, строением веществ и их свойствами, исследует механизм и скорость химических реакций в зависимости от условий их протекания.
- Физическая химия возникла и развивалась на основе применения физических методов исследования для изучения химических свойств веществ, а также изучения влияния химического состава веществ и их строения на физические свойства.

## Основные этапы развития физической химии

- ❖ Возникновение физической химии как самостоятельной науки относится к середине XVIII в.
- ❖ В 1752 – 1754 гг. – первый в мире курс физической химии (Ломоносов М.В.)
- ❖ Конец XVIII в. – исследования теплоемкостей и тепловых эффектов реакций, проведенные Лавуазье и Лапласом (1779 – 1784 гг.)
- ❖ В 1800 г. Бертло ввел понятие о химическом равновесии и значении концентрации реагирующих веществ.
- ❖ В первой половине XIX в. – развиты атомистические представления Ломоносова в работах Дальтона, Гей-Люссака и Авогадро
- ❖ 1830 г. – найдены законы электролиза (исследования Деви, Фарадея, Берцелиуса)
- ❖ 1840 г. – русским ученым Гессом был открыт основной закон термохимии.

- ❖ 1865 г. – Бекетов снова ввел преподавание курса физической химии в Харьковском университете.
- ❖ XIX век:
  - **Менделеев** (периодический закон 1869 г., а также исследование давления газов – уравнение состояния идеального газа);
  - **Гульдберг и Вааге** – закон действия масс;
  - **Вант – Гофф** – математическое выражение кинетических закономерностей;
  - **Меншуткин** – исследована кинетика химических реакций в растворах и выяснена роль растворителя (1887 г.);
  - **Аррениус** – разработана теория электролитической диссоциации (1887 г.) и исследовано влияние температуры на скорость химических реакций (1889 г.).
  - **Дж. Гиббс** (1873 – 1878 гг.) – термодинамическая теория равновесий.
  - **Ле-Шателье** в 1881 – 1885 гг. сформулировал правило, создал количественную теорию электролитической диссоциации.

## ❖ XX век:

- **Резерфорд** (1911 г.) – ядерная модель атома.
- **Бор** (1913 г.) – количественная теория атома водорода.
- **Курнаков** – новое направление в исследованиях многокомпонентных систем: развитие физико-химического анализа – учение о зависимости свойств физико-химических систем от состава.
- **Дебай и Хюккель** (1923 г.) – теория растворов сильных электролитов.
- **Шилов и Семенов** – теория цепных реакций и теория катализа.

# Основные разделы физической химии. Их значение для фармации

- *Химическая термодинамика*
- *Фазовое равновесие*
- *Растворы*
- *Электрохимия*
- *Кинетика и катализ*

# Химическая термодинамика.

## Основные понятия

- *Химическая термодинамика рассматривает энергетические аспекты (т.е. взаимные превращения энергии, связанные с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы) различных процессов и определяет условия их самопроизвольного протекания.*
- *Предметом классической термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы.*
- *Предметом химической термодинамики является применение законов классической термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям; она рассматривает тепловые эффекты химических реакций, фазовые переходы индивидуальных веществ и смесей, химические равновесия.*

- *Объектом изучения в термодинамике является термодинамическая система.*
- *Системой называют отдельное тело или группу тел, фактически или мысленно отделенных от окружающей среды.*
- *Окружающая среда – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.*



- *Систему называют термодинамической, если между телами, ее составляющими, может происходить обмен теплотой и веществом, и если система полностью описывается термодинамическими параметрами.*
- В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы:
- *Открытая система — это ...*  
  
и т.д. (самостоятельно)

- Совокупность всех физических и химических свойств системы называют **состоянием системы**.
- Его характеризуют **термодинамическими параметрами**, которые бывают:
- ***Интенсивными*** – это такие свойства, которые не зависят от массы и которые выравниваются при контакте систем (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал).
- Свойства системы, зависящие от массы, называют ***экстенсивными*** (объём, масса, теплоёмкость, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы). Экстенсивное свойство системы в целом равно сумме соответствующих экстенсивных свойств отдельных составляющих, входящих в данную систему (свойство аддитивности).

- Те физические величины, значение которых полностью определяет состояние системы и которые поддаются непосредственному измерению, называются *параметрами состояния*.
- Функции этих параметров называются *функциями состояния* (не поддаются непосредственному измерению).

Свойства функций состояния:

1. Бесконечно малое изменение функции  $f$  является полным дифференциалом (обозначается  $df$ ).
2. Изменение  $f$  при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным её состояниями:
$$\int df = f_2 - f_1$$
3. В результате циклического процесса функция состояния не изменяется:
$$\oint df = 0$$

# Термодинамические процессы и их классификация

*Самостоятельно !*

# Внутренняя энергия

- Внутренняя энергия ( $U$ ) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: кинетическую энергию молекулярного движения (поступательного и вращательного); межмолекулярную энергию притяжения и отталкивания частиц; внутримолекулярную или химическую энергию; энергию электронного возбуждения; внутриядерную и лучистую энергию.
- Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и температуры.
- Полный запас  $U$  измерить невозможно (нет точки отсчета), поэтому используют изменение внутренней энергии ( $dU$  или  $\Delta U$ ):

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}, \text{ Дж/моль.}$$

- Внутренняя энергия – функция состояния, экстенсивная величина.

# Энтальпия

- Энтальпия – это энергия, которой обладает система, находящаяся при постоянном давлении;
- энтальпия численно равна сумме внутренней энергии и потенциальной энергии системы.

$$H = U + pV.$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

# Теплота и работа

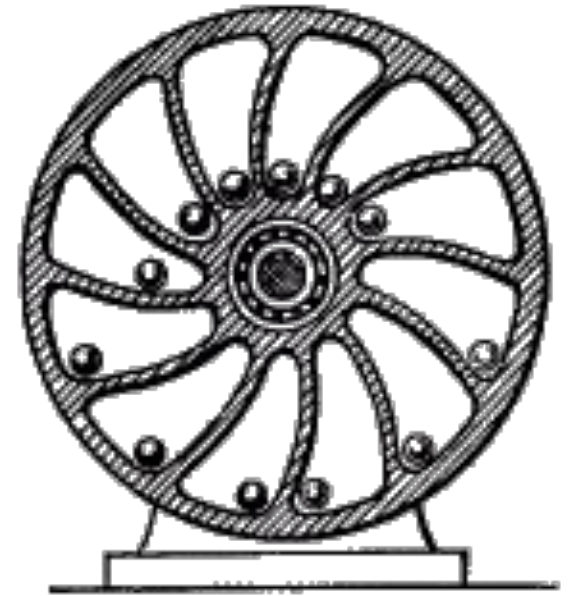
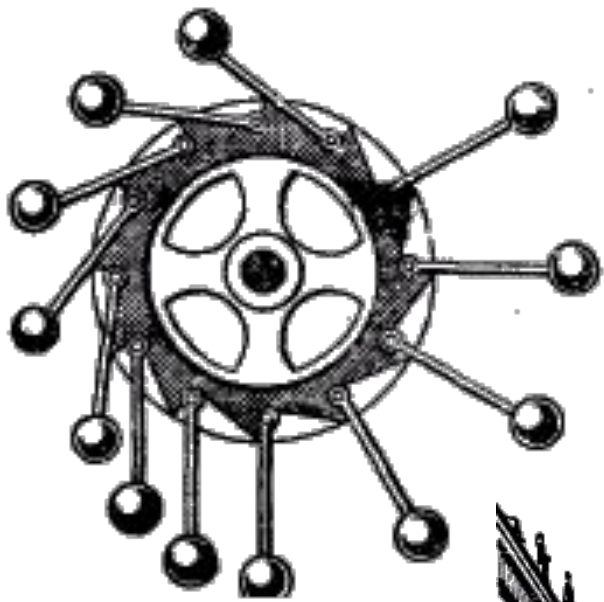
- Передача энергии от системы к окружающей среде и наоборот осуществляется только в виде теплоты ( $Q$ ) и работы ( $W$ ) – **две формы передачи энергии.**
- Форму передачи энергии от одной части системы к другой вследствие неупорядоченного (хаотического) движения молекул называют *теплотой*, а путём упорядоченного (организованного) движения молекул под действием определённой силы - *работой*.
- Работа и теплота связаны с процессом и являются функциями процесса, а не состояния.
- Измеряются в Дж/моль.

# **Первое начало термодинамики**

## **Формулировки:**

- 1. Энергия изолированной системы постоянна.**
- 2. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход ее из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.**
- 3. Вечный двигатель первого рода невозможен, под которым подразумевается машина, производящая работу без затраты энергии.**





**4. Количество теплоты, подведенное к системе или отведенное от нее, идет на изменение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой или над системой.**

Математическое выражение:

- Для конечных изменений:  $Q = \Delta U + W$
- Для бесконечно малых элементарных процессов:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV + \delta W',$$

где  $\delta W$  – сумма всех видов работ,  $pdV$  - механическая работа,  $\delta W'$  – полезная работа (все, кроме механической). Считая, что  $\delta W' \approx 0$ , тогда  $pdV > \delta W'$ :

$$\delta Q = dU + pdV.$$

# Первый закон термодинамики в применении к некоторым процессам

1. Изотермические процессы.  $T = \text{const.}$

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

Т.к.  $U = 3/2 nRT$ , то  $dU = 0$  и  $\Delta U = 0$  тоже.

Тогда:  $\delta Q = \delta W$ ;  $\delta W = p dV$ ;  $W = \int p dV$ .

Из уравнения Менделеева – Клайперона  $p = \frac{nRT}{V}$ .

$$W = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Т.к.  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , то  $W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

$$Q_T = W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

## 2. Изохорные процессы. $V = \text{const.}$

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

$\delta W = p dV$ ; а т.к.  $V = \text{const.}$ , то  $dV = 0$  и  $\Delta V = 0$ . Тогда  $\delta W = p dV = 0$ ,

и для конечных изменений  $W = p \Delta V = 0$ .

Первый закон термодинамики в изохорных процессах будет иметь следующий вид:

$$\delta Q_V = dU$$

для конечных изменений:  $Q_V = \Delta U$ .

### 3. Изобарные процессы. $p = \text{const.}$

$$\delta Q = dU + \delta W;$$

$$\delta W = d(pV);$$

$$\delta Q = dU + d(pV) \text{ или } \delta Q = d(U + pV) = dH,$$

т.к.  $H = U + pV.$

Для конечных изменений:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H.$$

В случае идеального газа работа вычисляется:

$$W = p\Delta V = nR\Delta T.$$