НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792) · Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 1

Предмет и методы физической химии. Основные понятия термодинамики. Первый закон термодинамики

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: сформировать понятийный аппарат химической термодинамики и научить применять первый закон термодинамики для расчёта теплоты, работы и изменения внутренней энергии.

РО 1. Объяснять основные положения химической термодинамики.

- **ИД 1.1** — формулирует первый закон и раскрывает его смысл как частного случая закона сохранения энергии;
- **ИД 1.2** — корректно использует понятия: система, фаза, компонент, параметр и функция состояния.

РО 2. Рассчитывать Q, W и ΔU для изохорного, изобарного, изотермического и адиабатического процессов.

План

1. Предмет, задачи и методы физической химии
2. Термодинамическая система, фаза, компонент
3. Параметры, процессы, функции состояния
4. Обратимые и необратимые процессы
5. Первый закон термодинамики
6. Применение первого закона к частным процессам
7. Пример решения задачи

1. Предмет и задачи физической химии

Физическая химия — наука, которая объясняет химические явления и устанавливает их общие закономерности на основе принципов физики, используя физические методы исследования.

Основные задачи

- связь строения вещества с его свойствами и реакционной способностью;
- возможность, направление и предел протекания процесса (*термодинамика*);
- скорость и механизм реакций (*кинетика*);
- выбор условий для максимального выхода продукта.



Рис. 1. Основные разделы физической химии

Предмет и метод термодинамики

Термодинамика изучает превращения энергии и её обмен между системой и окружающей средой в форме теплоты и работы.

Химическая термодинамика применяет эти законы к химическим и фазовым превращениям: рассчитывает тепловые эффекты, определяет направление процесса и условия равновесия.

Особенности термодинамического метода

Возможности	Ограничения
Опирается на три закона (начала), обобщающие опыт; не требует знания строения молекул	Не описывает скорость и механизм процесса — это задача кинетики
Предсказывает, возможен ли процесс и каков его предел (равновесие)	Применим к макроскопическим системам из очень большого числа частиц

> Пример: термодинамика показывает, что при 298 K смесь H_2 и O_2 может превратиться в воду, но не отвечает, почему без катализатора или поджига реакция практически не идёт.

2. Термодинамическая система

Система — тело или совокупность тел, мысленно или реально выделенная из окружающего мира для исследования. **Окружающая среда** — всё, что находится вне системы.



Рис. 2. Типы систем по характеру обмена с окружающей средой

Тип системы	Обмен веществом	Обмен энергией	Пример
Открытая	да	да	реакция в открытом стакане; живая клетка
Закрытая	нет	да	запаянная ампула; газ в цилиндре под поршнем
Изолированная	нет	нет	идеализация; приближённо — калориметр, сосуд Дьюара

Фаза и компонент

Фаза — совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу и свойствам и отделённых от других частей поверхностью раздела. Фаза может быть раздроблена: все кристаллы льда в воде — одна фаза.

Гомогенная система — одна фаза; **гетерогенная** — две и более.

Число независимых компонентов K — наименьшее число индивидуальных веществ, достаточное для выражения состава каждой фазы:

$$K = S - R - n$$

S — число составляющих веществ, R — число независимых реакций, n — число дополнительных условий (например, заданное соотношение концентраций).

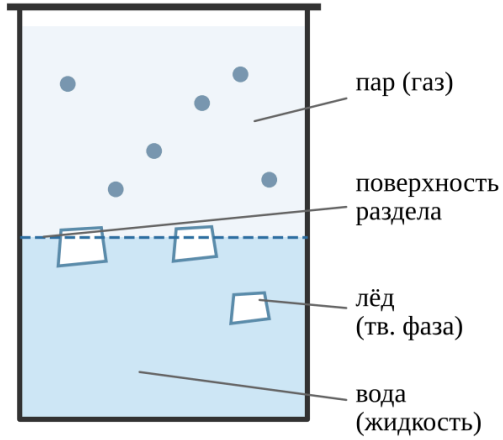

Рис. 3. Система H_2O: три фазы, один компонент

Пример. $CaCO_3$(тв) ⇄ CaO(тв) + CO_2(г): S = 3, R = 1, K = 2; три фазы.

3. Параметры состояния и термодинамические процессы

Состояние системы задаётся совокупностью её свойств — **параметров состояния** (T, p, V, состав). Основные параметры связаны уравнением состояния, например $pV = nRT$ для идеального газа.

Экстенсивные свойства	**Интенсивные свойства**
пропорциональны количеству вещества (аддитивны)	не зависят от количества вещества
m, V, n, U, H	T, p, плотность ρ, молярная доля x_i

Отношение двух экстенсивных величин — интенсивная величина: $V_m = V/n$, $\rho = m/V$.

Процесс — изменение хотя бы одного параметра состояния.

Процесс	**Условие**
изобарный	p = const
изохорный	V = const
изотермический	T = const
адиабатический	$\delta Q = 0$ (нет теплообмена)
круговой (цикл)	начальное и конечное состояния совпадают

Функции состояния и функции процесса

Функция состояния (U, H, S, G, A) — величина, изменение которой определяется только начальным и конечным состояниями и не зависит от пути процесса.

> $\Delta U = U_2 - U_1$; $\oint \mathrm{d}U = 0$ (dU — полный дифференциал)

Функции процесса — теплота Q и работа W: их значения зависят от пути. Бесконечно малые количества обозначают δQ, δW (это не полные дифференциалы); записи «ΔQ», «ΔW» некорректны.

На рис. 4 переход 1 → 2 по путям a и b даёт одинаковое ΔU, но разные W (площади под линиями) и, следовательно, разные Q.

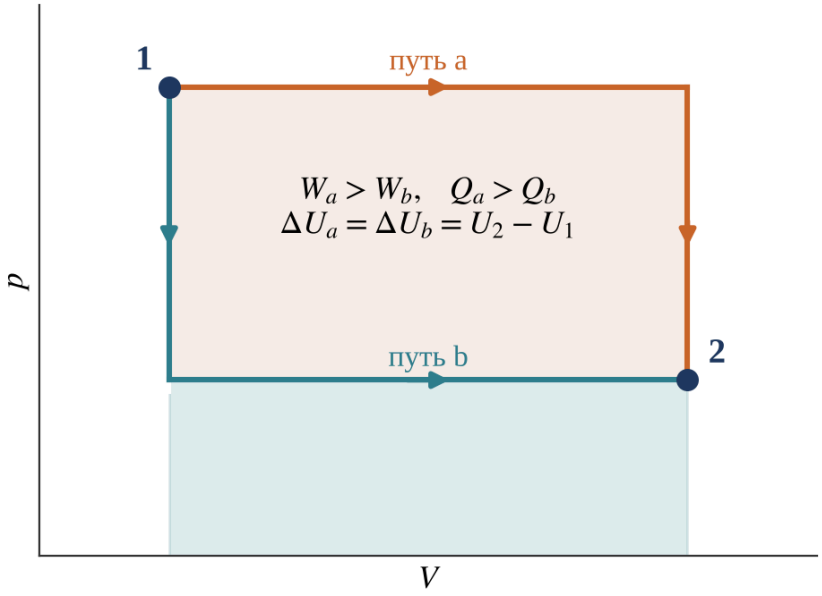

Рис. 4. ΔU не зависит от пути, а W и Q зависят

Стандартное состояние и стандартные условия

Стандартное давление по рекомендации IUPAC: $\boldsymbol{p^\circ = 1}$ **бар** $\boldsymbol{= 10^5}$ **Па** (до 1982 г. использовали 1 атм = 101 325 Па; в части справочников это значение сохранилось).

Вещество	**Стандартное состояние (при данной температуре *T*)**
газ	гипотетический идеальный газ при $p = p^\circ$
жидкость, твёрдое тело	чистое вещество при $p = p^\circ$ (для твёрдых — наиболее устойчивая модификация)
растворённое вещество	гипотетический идеальный раствор с моляльностью $b^\circ = 1$ моль/кг при p°

- Стандартное состояние **не фиксирует температуру**; стандартные величины ($\Delta_f H^\circ$, S° и др.) табулируют обычно при $\boldsymbol{T = 298{,}15}$ **K**.
- Не путать с **нормальными условиями**, принятыми для газов: $T = 273{,}15$ K, $p = 101\,325$ Па.

4. Обратимые и необратимые процессы

Обратимый (квазистатический) процесс проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний; движущая сила бесконечно мала ($p_{внеш} = p \pm \mathrm{d}p$). После него систему и окружающую среду можно вернуть в исходное состояние без остаточных изменений.

Необратимый процесс протекает с конечной скоростью через неравновесные состояния; одновременно вернуть систему и среду в исходное состояние невозможно. Все реальные процессы необратимы.

> Энергообмен со средой идёт и в обратимом процессе: различие — в возможности полного возврата системы **и** среды. При расширении работа обратимого процесса максимальна: $W_{обр} > W_{необр}$.

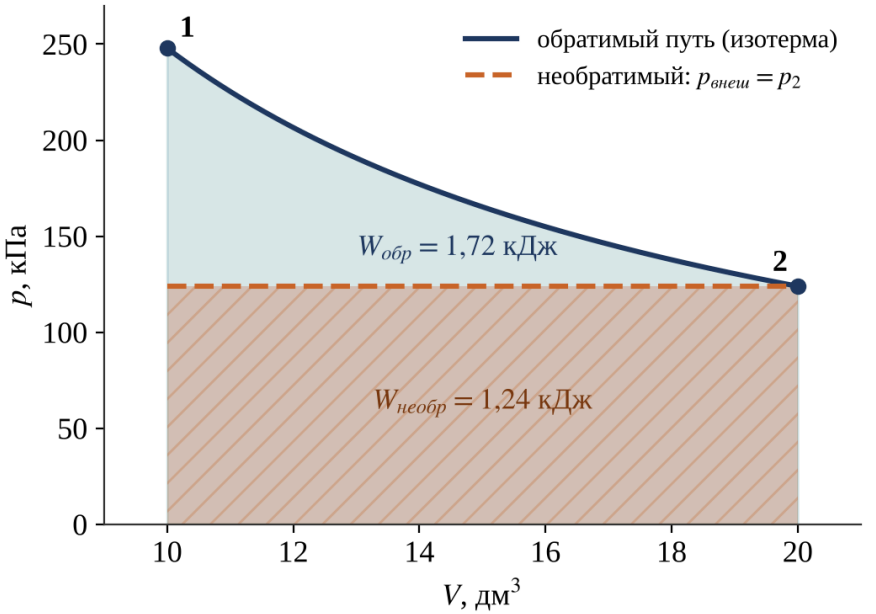

Рис. 5. Изотермическое расширение 1 моль идеального газа при 298,15 K от 10 до 20 дм³: работа равна площади под линией процесса

5. Первый закон термодинамики

- Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.
- Формы энергии превращаются друг в друга в строго эквивалентных количествах.
- Невозможен вечный двигатель первого рода — машина, совершающая работу без затраты энергии извне.
- Теплота, полученная закрытой системой, расходуется на увеличение её внутренней энергии и совершение работы.

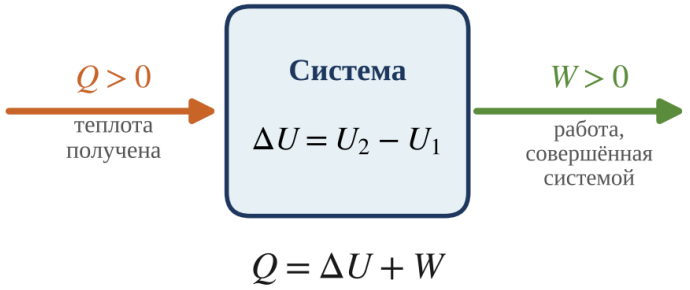

Рис. 6. Энергетический баланс закрытой системы

$$Q = \Delta U + W \ \text{(интегральная форма)}; \quad \delta Q = \mathrm{d}U + \delta W \ \text{(дифференциальная форма)}$$

Правило знаков: $Q > 0$ — теплота получена системой; $W > 0$ — работа совершена системой. У IUPAC и П. Эткинса W — работа над системой, поэтому $\Delta U = Q + W$; смысл закона от этого не меняется.

Внутренняя энергия, теплота и работа

Внутренняя энергия *U* — энергия системы без учёта кинетической энергии её движения как целого и потенциальной энергии во внешних полях. Включает энергию поступательного, вращательного и колебательного движения частиц, энергию межмолекулярного взаимодействия, электронов и ядер. *U* — экстенсивная функция состояния; её абсолютное значение неизвестно, измеряют только ΔU.

Теплота *Q*	**Работа *W***
форма передачи энергии за счёт разности температур, через хаотическое (неупорядоченное) движение частиц	форма передачи энергии через упорядоченное, направленное движение — перемещение тела под действием силы

Теплота и работа — не виды энергии, которые «содержатся» в системе, а **способы её передачи**. В химии чаще всего встречается работа расширения против внешнего давления:

$$\delta W = p_{\text{внеш}}\,\mathrm{d}V; \quad p_{\text{внеш}} = \text{const}: \; W = p_{\text{внеш}}\Delta V; \quad \text{обратимый процесс}: \; W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

6. Первый закон для частных процессов

n моль идеального газа, только работа расширения, C_V, C_p — молярные теплоёмкости, $\gamma = C_p/C_V$

Процесс	**Работа W**	**Теплота Q**	**ΔU**
изохорный	0	$Q_V = \Delta U$	$nC_V\Delta T$
изобарный	$p\Delta V = nR\Delta T$	$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$	$nC_V\Delta T$
изотермический, обратимый	$nRT\ln(V_2/V_1)$	$Q = W$	0
адиабатический	$-\Delta U = nC_V(T_1 - T_2)$	0	$nC_V\Delta T$

Для обратимого адиабатического процесса: $pV^\gamma = \text{const}$. Запись $Q = \Delta U + p\Delta V$ справедлива только при $p = \text{const}$; она вводит энтальпию $H = U + pV$ (следующая лекция).

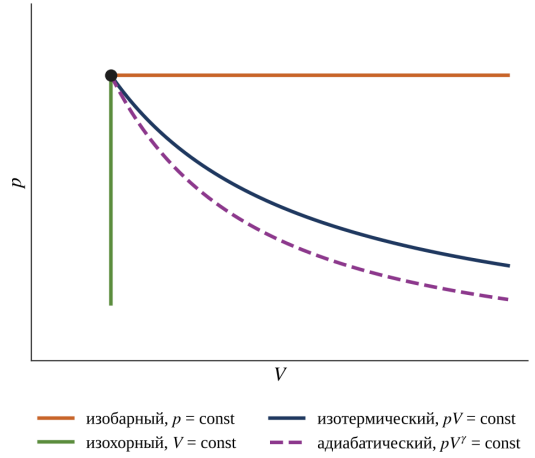

Рис. 7. Процессы в координатах p–V

7. Пример решения задачи

Условие. 1 моль идеального газа при 298,15 K расширяется изотермически от 10 до 20 дм³: а) обратимо; б) необратимо против постоянного внешнего давления, равного конечному давлению газа. Найдите W, Q, ΔU.

а) Обратимый процесс

$W = nRT\ln(V_2/V_1) = 1 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot \ln 2 =$ **1718 Дж**

$\Delta U = 0$ (идеальный газ, T = const)

$Q = \Delta U + W =$ **1718 Дж**

б) Необратимый процесс

$p_{внеш} = p_2 = nRT/V_2 = 8{,}314 \cdot 298{,}15 / 0{,}020 = 1{,}239 \cdot 10^5$ Па

$W = p_{внеш}(V_2 - V_1) = 1{,}239 \cdot 10^5 \cdot 0{,}010 =$ **1239 Дж**

$\Delta U = 0$; $Q =$ **1239 Дж**

Вывод. Начальное и конечное состояния одинаковы, поэтому ΔU одинаково (= 0), а Q и W различны: они зависят от пути. Работа обратимого расширения максимальна (см. рис. 5). Перевод единиц: 1 дм³ = 10^{-3} м³.

Заключение

- Физическая химия изучает химические явления методами физики; химическая термодинамика определяет энергетику, направление и предел процессов, но не их скорость.
- Состояние системы описывают параметры (экстенсивные и интенсивные); U — функция состояния, Q и W — функции процесса.
- Стандартное состояние определяется давлением $p^\circ = 1$ бар и не фиксирует температуру.
- Первый закон — закон сохранения энергии для термодинамических систем: $Q = \Delta U + W$.
- Для изохорного процесса $Q_V = \Delta U$, для изобарного $Q_p = \Delta H$ — основа термохимии и закона Гесса (лекция 2).

Ключевые термины

система · фаза · компонент · экстенсивное / интенсивное свойство · функция состояния · обратимый процесс · внутренняя энергия · теплота · работа расширения · стандартное состояние

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Чем различаются открытая, закрытая и изолированная системы? Приведите по одному химическому примеру.
2. Сколько фаз и независимых компонентов в системе NH_4Cl(тв) ⇄ NH_3(г) + HCl(г), если газы получены только разложением NH_4Cl?
3. Какие из величин экстенсивны: T, V, V_m, U, ρ, n? Обоснуйте.
4. Почему U — функция состояния, а Q и W — нет? Поясните с помощью диаграммы p–V.
5. Чем стандартное состояние отличается от нормальных условий?
6. Почему работа обратимого изотермического расширения больше работы необратимого при тех же начальном и конечном состояниях?
7. Запишите первый закон в двух системах знаков ($Q = \Delta U + W$ и $\Delta U = Q + W$) и объясните различие.
8. **Задача.** 2 моль идеального одноатомного газа ($C_V = 3/2\ R$) нагревают от 300 до 400 K при p = const. Найдите W, ΔU, Q.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Часть 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. McQuarrie D.A., Simon J.D. Physical Chemistry: A Molecular Approach. – Sausalito: University Science Books, 1997. – 1270 p.
8. Silbey R.J., Alberty R.A., Bawendi M.G. Physical Chemistry. – 4th ed. – Hoboken: Wiley, 2005. – 944 p.
9. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. Cohen E.R. et al. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (IUPAC Green Book). – 3rd ed. – Cambridge: RSC Publishing, 2007. – 233 p.