

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ ЯК НАУКА І ПРЕДМЕТ. ХЕМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Зв'язок та обумовленість фізичних та хемічних процесів.

Фізична хемія як наука. Мета і завдання, які вирішує фізична хемія. Особливості фізичної хемії. Наукові і технічні проблеми, які розв'язує фізична хемія. Предмет фізичної хемії. Основні розділи предмету фізичної хемії. Теоретичні методи досліджень фізичної хемії.

Хемічна термодинаміка. Науковий фундамент термодинаміки. Термодинаміка як наука і метод. Класична термодинаміка. Феноменологічний метод. Загальна (фізична), технічна і хемічна термодинаміка. Завдання хемічної термодинаміки. Статистична термодинаміка.

1.1. ЗВ'ЯЗОК ТА ОБУМОВЛЕНІСТЬ ФІЗИЧНИХ ТА ХЕМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Світ уявляє собою сукупність енергії, матерії та інформації, які існують у безконечній багатообразності форм, неперервно перетворюючих одна в одну. Ці постійні зміни і рух – невід'ємні властивості Всесвіту і, отже, матерії. Енергія є характеристикою цього руху як з кількісної, так із якісної сторони, тобто його мірою (енергія – міра руху матерії, а маса – міра її інертності). Енергія і маса системи при всіх її перетвореннях не змінюються, інформація неперервно накопичується.

1. Хемічні процеси супроводжуються та ініціюються фізичними. З іншого боку, фізичні властивості тіл суттєво залежать від їх хемічного складу.

Механізм хемічних процесів може бути зрозумілий лише на основі фізичних теорій. Фізичні та хемічні явища взаємообумовлені. Ці явища не випадкові: вони підлягають певним закономірностям, які зв'язані з різними формами руху матерії. Хемічні реакції можуть бути джерелом тепла, світла, електричної енергії, а також приводити до вибуху. Течія і кінцевий результат хемічної реакції суттєво залежать від підведення чи відведення теплової, електричної, механічної, електромагнітної форм енергії.

2. Багато фізичних явищ не зумовлені хемічними процесами. Наприклад, при охолодженні тіл хемічні реакції можуть і не відбуватися. Але є багато фізичних явищ, які зумовлені хемічними процесами, наприклад:

а) у гальванічному елементі електричний струм створюється за рахунок енергії хемічних реакцій;

б) під час горіння органічного палива виділяється енергія у формі тепла;

в) у двигунах внутрішнього згорання за рахунок енергії горіння палива виконується механічна робота.

3. Вивчення фотохемічних реакцій дозволяє глибоко зрозуміти суть складних процесів фотосинтезу.

4. **Теоретичні основи фізичної хемії** лежать в основі фізіології рослин, мікробіології, біохемії, агрохемії, захисту рослин, ґрунтознавства, тощо.

5. **Знання фізичної хемії** потрібні лікарю, який постійно стикається з фізико-хемічними процесами, що протікають в організмі як здорової, так і хворої людини.

1.2. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ – наука, яка пояснює хемічні явища на основі фізичних принципів та законів і займається дослідженням хемічних реакцій та хемічних процесів, що супроводжують їх.

1. **Таким чином, фізична хемія** вивчає невід’ємний зв’язок між фізичними і хемічними формами руху матерії, охоплює всі питання теорії хемічних перетворень і розглядає вплив фізичних параметрів на хемічні процеси та хемічного складу на фізичні властивості, розкриває яким чином хемічні реакції пов’язані з різними фізичними процесами – поглинанням і виділенням тепла, теплопередачею, поглинанням та випромінюванням електромагнітної енергії, електричними явищами, тощо.

2. **Як вказує сама назва «фізична хемія»**, ця наука охоплює питання і проблеми, що знаходяться на межі між хемією та фізикою. Тому, явної межі між фізикою і хемією, між фізичною хемією та іншими хемічними науками встановити не можна. Взаємопроникливість наявна.

1.3. ЗАВДАННЯ, ЩО ВИРІШУЄ ФІЗИЧНА ХЕМІЯ, є передбачення ходу хемічного процесу, його кінцевого результату та складу кінцевих продуктів; розкриття можливості керування хемічними процесами, тобто забезпечення найбільш швидкого та повного оптимального проведення хемічних процесів, а також кількісний опис хемічних явищ і процесів.

Нехай, наприклад, відбувається реакція



Цей процес можна вивчити так:

1) проаналізувати склад речовин, що вступили в реакцію та які утворилися в її наслідок (хемічний метод дослідження);

2) вивчити теплові ефекти реакції (фізичний метод дослідження).

Нехай, наприклад, два гази, які реагують між собою, перебувають у замкнутому об’ємі. В міру перебігу хемічної реакції змінюється тиск суміші газів. Вимірюючи цей тиск, можна зробити висновки про перебіг реакції (фізичний метод дослідження).

1.4. МЕТОЮ ВИВЧЕННЯ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ є пізнання та застосування законів фізики, що прикладені до хемічних явищ.

1.5. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ РОЗВ’ЯЗУЄ НИЗКУ НАУКОВИХ ПРОБЛЕМ, а саме:

- **хемічної рівноваги:** основою теорії будь-якого хемічного виробництва є розрахунок максимально можливого виходу хемічної реакції як функції фізичних параметрів (t, p, \dots);
- **швидкості хемічних реакцій:** виробність хемічних апаратів визначається швидкістю хемічних перетворень, а можливість інтенсифікації процесу – шляхами її підвищення;
- **зв'язку властивостей тіла з його структурою і хемічним складом:** необхідно дати відповідь на те, чим визначається і як досягається пластичність, твердість і міцність тіла, тощо;
- **хемічного зв'язку:** необхідно дати відповідь на те, чим визначається реакційна здатність, структура, форма, електричні і енергетичні характеристики молекул і т. п.

1.6. ФІЗИЧНА ХЕМІЯ РОЗВ'ЯЗУЄ НИЗКУ ТЕХНІЧНИХ ПРОБЛЕМ,

а саме:

- отримання матеріалів із заданими властивостями (жароміцних, термотривких, високопружних і високоміцних тощо);
- аналізи і розділення речовин (газів, рідин, ізотопів, продуктів піролізу і т. ін.);
- отримання особливо чистих матеріалів (напівпровідників, надпровідників і т. ін.);
- експресної фізико-хемічної аналізи і визначення властивостей (автоматизація виробництва);
- характеристики структури стопів і швидкостей процесів, які відбуваються в них;
- застосування надвисоких температур і тисків для синтезу штучних алмазів та інших матеріалів з унікальними властивостями тощо.

З фізичною хемією пов'язані і досягнення в матеріалознавстві, біології, медицині, атомній промисловості, радіології, теорії горіння палива, в ракетній техніці тощо.

1.7. ОСНОВНІ РОЗДІЛИ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ ЯК ПРЕДМЕТА

Курс фізичної хемії ділиться на кілька основних розділів:

1. Розділ **«Будова і властивості речовини»**, в якому вивчається взаємозв'язок між будовою атомів, молекул, йонів, радикалів та надмолекулярних утворень і фізичними та хемічними властивостями; зв'язок будови речовини, яка знаходиться в газовому, рідкому, твердому та плазменному агрегатних станах, з фізичними та хемічними властивостями. В цьому розділі розглядається геометрія молекул, внутрішньомолекулярний рух і природа міжмолекулярних сил та сил між атомами в молекулі; розглядається утворення хемічного зв'язку, природа йонного, ковалентного та полярного зв'язків, взаємний вплив атомів,

поляризація, дипольний момент і полярна структура молекул, йон-гідрогену та водневий зв'язок.

У цьому розділі розглядається також агрегатний стан речовин, природа газового стану, ідеальні, неідеальні та реальні гази, рівняння стану цих газів, кінетична теорія газів, рідкий стан, в'язкість, густина та мольний об'єм рідин, кристали та аморфні тверді тіла, йонні кристали, кристали з ковалентним зв'язком, молекулярні кристали. Цей розділ вивчається окремо від фізичної хемії як предмета і становить основу одного із розділів неорганічної хемії та фізики і хемії твердого тіла.

2. Розділ «Хемічна термодинаміка», в якому на основі загальної (фізичної) термодинаміки вивчаються баланси фізичних і хемічних процесів в різних умовах, зв'язок між різними формами енергії, встановлюються можливості напрямку процесів та закономірності термодинамічної, хемічної та фазової рівноваги, їх зміщення при зміні параметрів.

3. Розділ «Вчення про розчини», в якому розглядається природа, внутрішня структура і властивості розчинів у залежності від природи і концентрації розчинника і розчиненої речовини, процеси утворення розчинів і особливості протікання в них реакцій, фазова рівновага в конденсованих системах, екстракція і кристалізація з розчинів, взаємна розчинність рідин, тверді розчини.

4. Розділ «Електрохемія», в якому розглядаються розчини електролітів, електродні процеси і електрорушійні сили, закономірності взаємного перетворення електричної і хемічної форм матерії і енергії, будова і властивості розчинів електролітів, електропровідність розчинів, процеси електролізу, робота електрохемічних елементів, електросинтез речовин, хемічна і електрохемічна корозія металів і методи захисту металів від корозії.

5. Розділ «Кінетика хемічних реакцій і каталіз», в якому вивчається швидкість і молекулярний механізм хемічних реакцій в гомогенних і гетерогенних системах, вплив зовнішніх умов на ці процеси, а саме: температури, тиску, середовища, переміщення, каталізаторів, тощо; ланцюгові реакції, горіння і вибух, люмінесценція і фотохемія, фотохемічні реакції, каталіз, властивості каталізаторів та механізми гомогенного та гетерогенного каталізів, електрохемічна кінетика реакцій ізотопного обміну, кінетика радіоактивних процесів.

6. Розділ «Поверхневі явища», в якому розглядається термодинаміка поверхневих явищ та їх вплив на хемічну рівновагу, поверхневі властивості рідин, розчинів та твердих тіл, адсорбція на поверхні твердих тіл та із розчинів, поверхневий натяг, абсорбція; залежність цих явищ від природи тіл і зовнішніх факторів, поверхневі плівки на твердих тілах, природа адсорбційних явищ,

адсорбційна рівновага та іонний обмін, адгезія рідин і порошків, когезія твердих тіл, капілярні явища; механізм утворення і будова подвійного електричного шару.

7. Розділ «Колоїдний стан», в якому розглядаються фізико-хімічні властивості дисперсних систем, енергетика диспергування і конденсація, кінетичні властивості і методи дослідження дисперсних систем, седиментація, осмос, електрокінетичний потенціал, явища електроосмосу і електрофорезу, оптичні властивості дисперсних систем, міцелоутворення, дифузія в колоїдних системах, ліофобні золі, явища набрякання, гелеутворення, в'язкості, течії; емульсії і суспензії, розчини високомолекулярних систем, істинні і колоїдні розчини полімерів, термодинаміка розчинів, механічні властивості розчинів і драглів полімерів; явище і механізм пластифікації, поверхнево-активні властивості полімерів, адгезія, адсорбція, набрякання полімерів, колоїдні суміші полімерів; молекулярні колоїди і високомолекулярні електроліти, міцелярні електроліти, аерозолі, піни, поверхнево-активні речовини і їх властивості, реологічні властивості дисперсних систем.

8. Розділ «Високомолекулярні сполуки і полімерні композиційні матеріали», в якому розглядаються внутрішня (хімічна і фізична) будова полімерів, гнучкість ланцюгів, фазовий стан і структура та фізико-хімічні, теплові і механічні властивості полімерів у твердому стані; високоеластичний стан, стан скла і в'язкотекучий стан та фазові переходи в полімерах; повзучість і релаксаційні процеси в полімерах; електричні і магнітні властивості полімерів, хімічна стійкість; старіння, термо-, окисна і механічна деструкція полімерів; тертя та зношування полімерів; реологічні властивості полімерів у в'язкотекучому стані; істинні і колоїдні розчини полімерів, термодинаміка розчинів, механічні властивості розчинів і драглів полімерів; явище і механізм пластифікації, поверхнево-активні властивості полімерів, адгезія, адсорбція, набрякання полімерів, колоїдні суміші полімерів; взаємодія полімерів з газами і рідинами, проникність полімерів; емульсії, дисперсії і піни полімерів, емульсійна, суспензійна і дисперсійна полімеризація; емульсійна і міжфазна поліконденсація; іонообмінні високомолекулярні сполуки; композиційні матеріали, наповнені системи, адгезія полімерів до наповнювачів; релаксаційні процеси в композиційних матеріалах. Цей розділ вивчається окремо від фізичної хімії як предмета і становить основу дисциплін «Хімія високомолекулярних сполук» і «Фізична хімія полімерів».

9. Розділ «Фізико-хімічна аналіза», в якому розглядається рівновага і хімічні взаємодії в складних багатокомпонентних системах за допомогою геометричних досліджень залежності фізичних

властивостей від складу і умов існування системи та за допомогою фізико-хімічних методів дослідження, а саме:

- а) термічна, термографічна і термогравіметрична аналізи;
- б) фотолюмінесцентна аналіза розчинів;
- в) хроматографічна аналіза;
- г) методи пуллой-рентгенографічної та фотоелектронної спектроскопії;
- г) електронікроскопічна аналіза;
- д) мас-спектральна та енерго-мас-спектральна аналізи;
- е) методи інфрачервоної, ультрафіолетової та видимої спектроскопії;
- є) методи електро- та теплопровідності;
- ж) потенціометрії;
- з) фотометрії;
- и) емісійної аналізи;
- і) кріоскопії;
- ї) ядерного магнітного резонансу;
- й) електронного парамагнітного резонансу;
- к) ОЖЕ-спектроскопії;
- л) методи визначення електричних дипольних моментів молекул;
- м) методи спектроскопії комбінаційного розсіяння світла;
- н) методи газової електронографії;
- о) методи квадрупольного і гамма-резонансу ядер (метод мьоссбауерської спектроскопії);
- п) методи дослідження оптично-активних речовин: дисперсії оптичного обертання та кругового дихроїзму;
- р) методи вивчення поляризованості і магнітної оптичної активності за допомогою ефектів Керра та Фарадея.

Цей розділ вивчається окремо від фізичної хемії як предмета і складає основу дисциплін «Аналітична хемія» та «Фізико-хімічна аналіза органічних сполук».

У даному курсі доволі коротко розглядаються розділи 2-7.

1.8. МЕТОДИ ФІЗИЧНОЇ ХЕМІЇ

При вивченні закономірностей фізичних і хімічних процесів прагнуть їх кількісного вираження, при цьому користуються такими методами:

1. Метод статистичної механіки, який спирається на вчення про молекулярну природу тіл і розглядає властивості речовини, яка складається з великої сукупності частинок, виходячи із законів руху і властивостей окремих частинок і їх розподіленням у відповідності до теорії ймовірності. Як відомо, за нормальних фізичних умов в 1мм^3 міститься близько $N_L=2,685 \dots \cdot 10^{15}$ молекул (число Лошмідта), а 1 моль речовини містить $N_A=6,022 \dots \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро).

Цей метод дозволяє порівняти макроскопічні властивості тіл з мікроскопічними властивостями молекул. Метод статистичної механіки дозволяє обґрунтувати поняття і закони термодинаміки. Всі ці поняття

формулюються як результат опису досліду без проникнення в молекулярний механізм процесів.

Метод застосовується для розв'язання завдань хемічної кінетики і каталізу, рівноваги та її зміщення, кінетики адсорбційних процесів, кінетики процесів колоїдних розчинів.

2. Метод термодинаміки, який полягає у знаходженні зв'язків між різними термодинамічними величинами, які визначають стан термодинамічної системи, речовини, і формами перетворення енергії системи без розгляду механізму процесів. Цей метод дає змогу розв'язати низку важливих питань: перетворення різних форм енергії в хемічних процесах; про напрям і характер хемічних процесів та фазових переходів; про хемічну рівновагу.

Метод використовується в хемічній термодинаміці, теорії розчинів, електрохемії, хемії колоїдного стану речовини та високомолекулярних сполук.

Сумісне використання статистичних і термодинамічних методів привело до створення **статистичної термодинаміки**.

3. Метод квантової механіки, який базується на корпускулярно-хвильовому уявленні про будову матерії, в першу чергу про будову атомів і молекул, дискретності енергії станів. Метод дозволяє пояснити властивості молекул і твердих тіл на основі законів руху і властивостей складових їх частинок, в першу чергу електронів.

Квантово-механічний метод застосовується при вивченні будови речовини.

У фундаментальних дослідженнях фізичної хемії можна зустрітися з використанням всіх трьох методів теоретичних досліджень.

Теоретичні методи фізичної хемії пов'язані з використанням експериментальних фізичних і хемічних методів.

Курс фізичної хемії читається з розрахунку, що студенти ознайомлені з основами математичної аналізи, фізики та неорганічної хемії.

ЧАСТИНА І. ХЕМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

1. НАУКОВИЙ ФУНДАМЕНТ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1. ТЕРМОДИНАМІКА (від гр. Therme – жар, тепло) – наука про взаємні енергетичні перетворення та стани рівноваги в системах, в яких мають місце теплові ефекти.

Термодинаміка вивчає закономірності перетворення різних форм енергії (тепла, роботи, хемічної, електричної, магнітної, випромінювання...) та властивості тіл, завдяки яким проходять ці перетворення. Термодинаміка має справу із властивостями термодинамічних систем, що знаходяться в рівновазі. Вона не описує протікання процесів у часі. Термодинаміка дає точне співвідношення між вимірюваними властивостями термодинамічних систем і відповідає на питання, наскільки

глибоко пройде дана реакція до досягнення рівноваги, дозволяє впевнено передбачити вплив температури, тиску та концентрації на хемічну рівновагу.

Існує і термодинаміка нерівновагових процесів.

Історично склалася назва предмету «термодинаміка» (що не відповідає його змісту) за аналогією з «гідродинамікою», а в дійсності рух тепла (як форми енергії) в ній не розглядається.

1.2. ТЕРМОДИНАМІКА ґрунтується на двох основних началах (законах, принципах, положеннях, постулатах), які є узагальненням закономірностей, що спостерігаються в природі і в практиці людської діяльності, які застосовані до хемічної рівноваги, електрорушійних сил, фазових рівноваг і поверхневих і міжфазних явищ.

Перше начало термодинаміки є законом еквівалентності енергії, і витікає із загального закону збереження і перетворення енергії речовини, прикладеного до термодинамічних систем і процесів. На його основі складається баланс енергій у будь-яких перетвореннях, при цьому використовуються властивості функцій термодинамічного стану тіл, що енергетично взаємодіють. Але перше начало не визначає можливості і спрямованість термодинамічних процесів.

Друге начало термодинаміки встановлює умови можливостей змін у заданому напрямі, умови рівноваги і ступінь завершеності процесів, які можуть проходити у прямому і зворотньому напрямках.

Обмеження, що накладає друге начало на термодинамічний процес, виражається за допомогою деяких параметрів і функцій стану – ентропії (S), потенціалів Гіббса (G) і Гельмгольца (F) тощо.

Ці два начала доповнені нульовим принципом і третім началом термодинаміки.

Нульовий принцип стверджує про самочинне досягнення теплової рівноваги в ізольованих системах.

Третє начало термодинаміки є доповненням другого у тій частині, що відноситься до розрахунків хемічної рівноваги на основі термічних властивостей речовин та стану і властивостей речовин, стану рівноваги при абсолютному нулі температур.

Ці основні положення термодинаміки мають досить узагальнений характер, а їх формулювання та окремі застосування визначаються залежно від конкретного змісту явищ. Термодинаміка побудована таким чином, що дослідним шляхом встановлені основні начала і положення та застосовано до них звичайний, доволі простий апарат математичної аналізи.

Феноменологічна термодинаміка. Сукупність закономірностей, що виведені математичним шляхом на основі логічного розвитку начал термодинаміки, становить зміст *феноменологічної (класичної) термодинаміки*. Вона побудована на чисто дедуктивному принципі: закони термодинаміки розглядають як дослідні (або внаслідок спостережень) узагальнення, з яких виводять наслідки (висновки) для

різних окремих випадків (**дедукція** – від лат. виведення, перехід від загального до частинного; процес логічного висновку, тобто переходу за тими чи іншими правилами логіки від певних пропозицій-посилок до їх наслідків (висновків, заключень), при цьому наслідки завжди можна охарактеризувати як «окремий випадок (приклад)» загальних посилок).

Феноменологічна термодинаміка побудована на таких принципах:

- застосовується лише до макросистем. Окремі частинки (молекули, атоми, електрони) або невелика їх сукупність і, відповідно, структура речовини та механізм процесів на мікроскопічному рівні не розглядаються. Границею макросистем можна вважати сукупність молекул, що визначається числами Лошмідта та Авогадро.
- не вдаючись до мікроскопічного змісту таких макроскопічних величин як тиск, об'єм, густина і т. п. , встановлюють між ними зв'язок на основі даних досліду;
- має справу з властивостями систем, які знаходяться у рівноваговому стані;
- вона не описує протікання процесів у часі;
- дає точне співвідношення між вимірюваними властивостями системи;
- відповідає на питання: наскільки глибоко пройде даний процес до того, як буде досягнута рівновага;
- дає можливість передбачити вплив температури, тиску, концентрації на рівновагу;
- їй не прийнятні модельні уявлення про структуру речовини і характер руху частинок;
- сила її полягає у незалежності висновків від конкретної моделі системи та наближень, до яких неминуче вдається статистичний підхід.

1.3. У залежності від того, в якій галузі науки і техніки розглядається перетворення енергії, розрізняють **загальну (фізичну)**, **технічну** і **хемічну** термодинаміку.

1.4. ФІЗИЧНА (ЗАГАЛЬНА) ТЕРМОДИНАМІКА – наука, в якій викладені теоретичні основи термодинаміки, її начала та їх застосування до фізичних явищ; вона встановлює математичні співвідношення між різними термодинамічними величинами; яка вивчає процеси перетворення різних форм енергії в твердих, рідких, газових (в т.ч. і плазменних) тілах і властивості цих тіл; яка розглядає електричні і магнітні явища, випромінювання і поглинання в цих тілах тощо.

Фізична термодинаміка є теоретичною базою технічної і хемічної термодинаміки.

1.5. ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА вивчає: основні закони фізичної термодинаміки у прикладанні до двох форм енергії– тепла і роботи; процеси, які відбуваються в робочих тілах (газах і парах); властивості

робочих тіл (газів і пари); встановлення взаємозв'язку між тепловими і механічними процесами в теплових машинах і холодильних установках; займається розробкою теорії теплових двигунів для раціонального їх конструювання та експлуатації.

1.6. ХЕМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА вивчає: застосування начал, принципів і загальних положень фізичної термодинаміки до хемічних і фізико-хемічних явищ і термодинамічних систем; процеси і теплові баланси фізичних процесів розчинення, випаровування, кристалізації, адсорбції тощо та хемічні реакції, в яких мають місце теплові ефекти; термодинамічну рівновагу і вплив на термодинамічну рівновагу зовнішніх умов; фазові рівноваги для індивідуальних речовин і сумішей; хемічну рівновагу; вплив на фазову і хемічну рівноваги зовнішніх умов; процеси і умови самочинного протікання хемічних реакцій.

2. ГОЛОВНИМИ ЗАВДАННЯМИ ДЛЯ ХЕМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

є наступне:

- визначення умов, при яких даний хемічний чи фізико-хемічний процес можливий (без звершення роботи ззовні);
- знаходження границь стійкості даної речовини або сукупності речовин в певних умовах;
- з'ясування, яким чином можна зменшити кількість (або взагалі виключити) утворення небажаних речовин, тобто подавити або виключити бічні реакції;
- вибрати оптимальний режим процесу (температуру, тиск, концентрацію реагентів тощо); якщо термодинамічні розрахунки вказують на принципову здійсненність процесу, то експериментальним шляхом знаходять умови, які сприяють протіканню процесів з достатньою швидкістю.