**Физико-Химический Анализ. Термодинамический аспект ФХА**

ФХА – это раздел общей химии, в основе которого лежит исследование зависимостей между составом и свойствами равновесных систем, найденные путем опыта такие соотношения изображают графически в виде диаграмм состояния и диаграмм состав – свойство. Наибольшее значение для развития физико–химического анализа имели работы Н.С. Курнакова, хотя и до Н.С. Курнакова исследования зависимостей состав-свойство проводились многими химиками. Обычно наиболее информативно изучение зависимостей состав-температура фазового превращения (в том числе кипения, плавления и др.), но кроме того изучались и зависимости от состава таких физических свойств, как электропроводность, микротвердость, плотность, вязкость и т. д. В настоящее время наиболее широко используются данные о зависимости от состава температур плавления и полиморфных превращений, давления пара или парциальных давлений компонентов в газовой фазе, эти данные получают различными методами.

Если не известна аналитическая зависимость состава системы от свойства, то для построения диаграммы состояния, необходимо исследовать то или иное свойство в концентрационном интервале от 0 – до 100 %.

Диаграмма отражает, какие процессы могут происходить в системе: образование твердых или жидких растворов, возникновение химических соединений и т. д., а также определяются границы существования различных фаз. По форме максимума на диаграмме состояния можно судить о свойствах образующихся соединений.

Изучение диаграмм состав-свойство имеет большое значение для синтеза новых соединений, с помощью методов ФХА открывают новое вещество, определяют условия его существования и выделяют для дальнейшего исследования свойств. Таким путем найдены многие сплавы, полупроводниковые, керамические материалы и др. соединения.

**Учение о термодинамическом равновесии**

Вопрос о химическом равновесии можно рассматривать как одну из задач термодинамики – общей науки об условиях протекания процессов, сопровождающихся изменением энергии в форме теплообмена и совершения работы разного вида. Наиболее полные данные можно получить, когда рассматриваются обратимые изменения состояния системы, т. е. когда в каждый момент времени состояние системы практически неотличимо от равновесного. В обратимом процессе можно возвратить систему в первоначальное состояние без каких-либо изменений в окружающей среде. Под системой понимают совокупность тел, находящихся во взаимодействии между собой и отдельных от окружающей среды.

Система называется термодинамической, если между ее отдельными частями возможен обмен энергией.

Если возможен обмен не только энергией, но и веществом, то такая система называется физико-химической.

Пример – насыщенный раствор соли с некоторым избытком твердой соли на дне и паром над ним. В этой системе возможен обмен между твердой солью и ее водным раствором, между водным раствором и паром.

Типы термодинамических системы:

1) закрытая – нет обмена веществом с внешней средой;

2) адиабатическая – нет обмена теплотой;

3) изолированная – невозможен обмен ни веществом, ни энергией.

4) гетерогенная – внутри системы существует поверхность раздела, где происходят резкие скачкообразные изменения свойств (вода – лед);

5) гомогенная – нет поверхности раздела внутри системы, свойства системы изменяются непрерывно;

6) однородная – гомогенная система в состоянии равновесия.

Состояния термодинамической системы:

1) стационарное – состояние системы, не изменяющееся во времени (Т = const, P = const); стационарное состояние может характеризоваться бесконечным числом температур или давлений, но в каждой точке они должны оставаться постоянными.

2) равновесное – состояние, которое не изменяется со временем, причем эта неизменность не обусловлена протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса (равновесное – частный случай стационарного), температура и давление не только постоянны, но и остаются одинаковыми во всех точках системы.

3) неравновесное – состояние системы, изменяющееся со временем, постоянство параметров в каждой точке системы поддерживается внешними по отношению к ней процессами. Следовательно, если изменяются внешние факторы, то изменяется и состояние системы.

Пример: металлический стержень, один конец которого нагревается, другой охлаждается. В определенный момент времени противоположные процессы (нагревание и охлаждение) приведут к установлению стационарного состояния, но не равновесного, т. к. постоянство параметров системы в каждой точке поддерживается внешним по отношению к системе процессом. Система окажется в состоянии равновесия только тогда, когда температура и давление внешней среды и каждой точки системы будут равными.

Для растворов кроме температуры и давления необходимо учитывать концентрации растворенных веществ.

В системе устанавливается равновесное состояние в результате того, что скорости двух противоположных направленных процессов уравниваются и равновесие нарушается при изменении условий протекания процесса.

Такое равновесие называется динамическим, примером является химическое равновесие.

**Термодинамические и химические потенциалы**

**Типы энергии системы**

Каждая система обладает некоторым запасом внутренней энергии U, мерой изменения которой при обратимых процессах служит теплота Q, поглощаемая системой, и работа А, совершаемая системой над окружающей средой. Внутренняя энергия U является термодинамической характеристикой вещества в заданном состоянии.

Внутренняя энергия любой системы складывается из энергий, входящих в нее атомов и молекул. Она представляет собой сумму кинетической энергии движения частиц (атомов, молекул или ионов), потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, энергии взаимодействия электронов и ядер в молекулах и энергии, отвечающей массе покоя частиц согласно уравнению Эйнштейна. Внутренняя энергия не относится к непосредственно измеряемым величинам. На опыте удается измерить только теплоту, поглощаемую или выделяемую системой, и определить работу, связанную с переходом из одного состояния системы в другое. При любых процессах совокупность величин Q – A не зависит от пути перехода, это позволило определить изменение внутренней энергии системы с помощью уравнения

dU = d Q – d A £ TdS – dU (1)

Положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает увеличению U в системе.

В случае равновесного процесса

d A =dA = TdS – dU (2)

При S = const (равновесный адиабатный процесс)

dA = -dU и A = U1 - U2 (3)

Интегрируя при постоянной Т уравнение (2) получаем:

A = (U1 – TS1) - (U2 – TS2) (4)

Введем обозначение

F = U – TS (5)

получим (при Т = const)

A = F1 – F2 = -D F (6)

где F – функция состояния, называемая изохорно – изотермическим потенцалом или свободной энергией системы. Переписав уравнение (5) в виде

U = F + TS

Можно рассматривать внутреннюю энергия, как энергию, состоящую из двух частей – свободной энергии F и связанной энергии TS.

Изохорный потенциал системы, находящейся при постоянных объеме и температуре, стремится уменьшиться в самопроизволных процессах.

Представим элементарную работу как сумму работы расширения и других видов работы:

d A = pdV + d A¢ (7),

где d A¢ - сумма элементарных работ всех видов, кроме работы расширения.

Из уравнений (1, 7) получаем:

d A¢ £ TdS – dU – pdV (8)

Теперь можно найти A¢ , получаемую при переходе системы из одного состояния в другое. Интегрируя это уравнение в соответсвующих пределах при постоянных температуре и давлении и сгруппировав все величины, относящиеся к одному состоянию получим:

A¢ £ (U1 – TS1 + pV1) - (U2 – TS2 + pV2)

Обозначив через G выражения, стоящие в скобках правой части уравнения, которые являются функциями состояния, т. е.

G º U – TS + pV º F + pV º H – TS (9)

Для равновесных процессов A¢ будет максимально:

A¢ = G1 – G2 = - D G

G – функция состояния, определяемая уравнением (9) и называемая изобарно – изотермическим потенциалом или свободной энергией системы.

Самопроизвольные процессы всегда идут с уменьшением свободной энергии (при T = const и V = const) или соответственно ее изобарного потенциала (при T = const и р = const). Иными словами могут идти лишь те процессы, при которых система способна совершать работу.

**Химический потенциал**

Из I закона термодинамики известно, что поглощенная теплота Q определяется соотношением:

Q = ∆U + A,

если процесс элементарный (бесконечно малый), то можно записать:

δQ = dU + d A.

Для равновесного процесса выражение для II закона термодинамики:

dS = δQ /T или δQ = TdS.

Объединив выражения для первого и второго законов термодинамики: TdS = dU + δA, т. к. δA = pdV, получаем обощенное уравнение, которое спарведливо только для равновесных процессов

TdS = dU + pdV. (10)

Продифференцировав выражение для свободной энергии и изобарного потенциала получаем:

dF = dV – TdS – SdT

dG = dV – TdS – SdT + pdV + Vdp.

Определив значение dU из обобщенного уравнения I и II законов термодинамики, подставляем их в эти формулы, получим:

dF = -pdV – SdT (11)

dG = Vdp – SdT (12)

Выражения (11, 12) и обобщенное уравнение (10) из которого получаем dU являются очень важными в термодинамике.

Однако, они выражают дифференциалы V, F, G для процессов, происходящих в системах, в которых исключены химические превращения, приводящие к изменениям масс составных частей этих систем. Если в системе возможны химические процессы, то необходимо учесть еще изменение dU, вызванное изменением этих масс. Если масса (mi) одной составной части системы изменится на dmi, то вызванное этим изменение внутренней энергии пропорционально dmi и может быть записано так: μidmi, где μi – коэффициент пропорциональности.

Изменение внутренней энергии, вызванное изменением всех масс в системе, выразится формулой:

μ1dm1 + μ2dm2 + μ3dm3 +…+ μkdmk = Σμdm.

Тогда полное изменение внутренней энергии в системе:

dU = TdS – pdV + Σ μdm.

По аналогии для других функций:

dF = -SdT – pdV + Σ μdm;

dG = - SdT + Vdp + Σ μdm.

Коэффициенты пропорциональности μi и есть химические потенциалы. Химический потенциал вещества – это некоторая функция от природы вещества, его концентрации и температуры, которая при обратимых процессах количественно выражает тенденцию данного вещества перейти из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия U, свободная энергия F и изобарный потенциал G – функции состояния, следовательно, dU, dF и dG – полные дифференциалы.

Пусть в системе идет химическая реакция:

ν1A1 + ν2A2 = ν1`A1` + ν2`A2`.

Тогда условие равновесия при T = const и p = const или (T = const, V = consr) выразится следующим образом:

ν1μ1 + ν2μ2 = ν1`μ1` + ν2`μ2`.

Для того, чтобы узнать находится ли система при заданных Т и Р (или V) и концентрациях в равновесии, следует в химическое уравнение подставить вместо формул веществ значения их химических потенциалов. Если при этом получается тождество, то система действительно находится в равновесии.

Химические потенциалы есть функции состояния системы и имеют определенное значение при определенных Т, Р, V и концентрациях.

К сожалению нет прибора, который позволил бы измерить μ. Поэтому практически решать вопрос о равновесии приходится другим путем.

Формулы для μi показывают, что химические потенциалы равны изменениям внутренней энергии, свободной энергии или изобарного потенциала, отнесенным при данных условиях к изменению количества i-го вещества на единицу. Количество вещества может быть выражено либо в единицах массы (граммах), либо в химических единицах (молях).

В первом случае мы получаем удельные химические потенциалы, а во втором – мольные. Между ними можно найти соотношение: выражение μdm должно иметь одно значение при обоих способах выражения количества вещества.

μуд – удельный хим. потенциал;

μмол – мольный хим. потенциал;

m – масса вещества;

n – число молей;

М – молекулярный вес вещества.

**Список литературы**

Петрова Е.М. Физико-Химический Анализ. Термодинамический аспект ФХА