



ЛАБОРАТОРИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



***ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ
СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ.
Физическая химия***

Проф. Успенская И.А.

25.09.2021

Знакомство



Лекторы:



Лекция 1: проф. Успенская
Ирина Александровна

Блок лекций «Физическая химия» (всего 5 лекций)



Лекция 2: , зав. каф.
физической химии Горюнков
Алексей Анатольевич



Лекция 3: доц. Голубина
Елена Владимировна



Лекция 4: проф. Хренова
Мария Григорьевна



Лекция 5: проф. Локтева
Екатерина Сергеевна

Цель лекции:

- дать общее представление о **физической химии** как науке и ее структуре
- познакомить со структурой **химической термодинамики** и показать, как термодинамика используется для решения практических задач химии

Последующие лекции блока «Физическая химия» будут посвящены:

- использованию аппарата физической химии для решения задач материаловедения (Горюнков А.А.)
- современным подходам к описанию скоростей химических реакций и катализу (Голубина Е.В.)
- молекулярному моделированию как способу решения актуальных задач биохимии и медицины (Хренова М.Г.)
- экологическим аспектам химии (Локтева Е.С.)

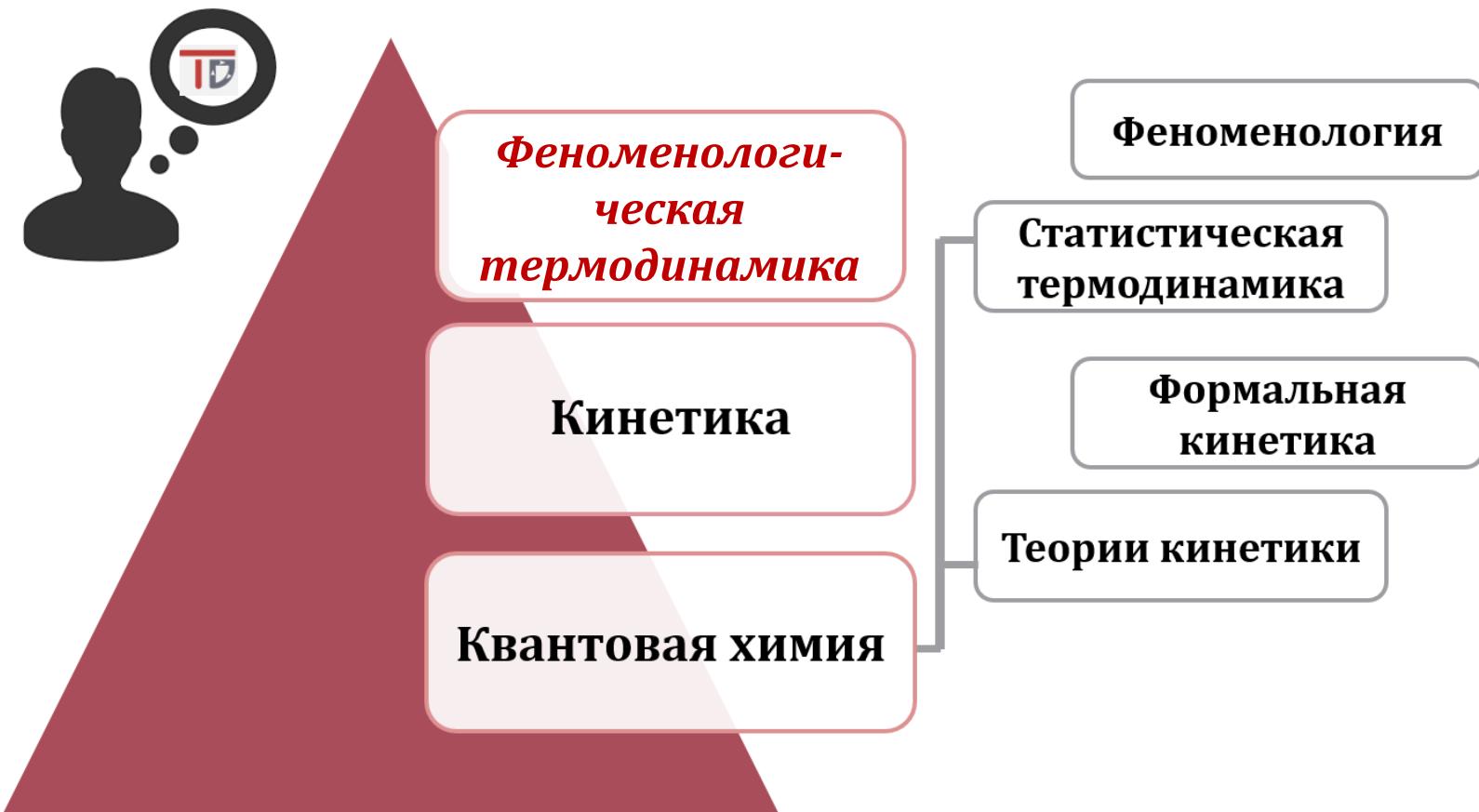
Физическая химия



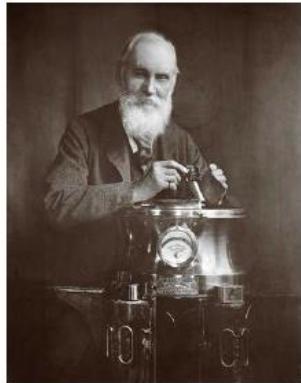
«Никакой ученый не думает формулами. Прежде чем физик начнет вычислять, он должен иметь в своем уме ход рассуждений. Они же, в большинстве случаев, могут быть изложены в простых словах.

Вычисления и формулы — следующий шаг»

А. Эйнштейн



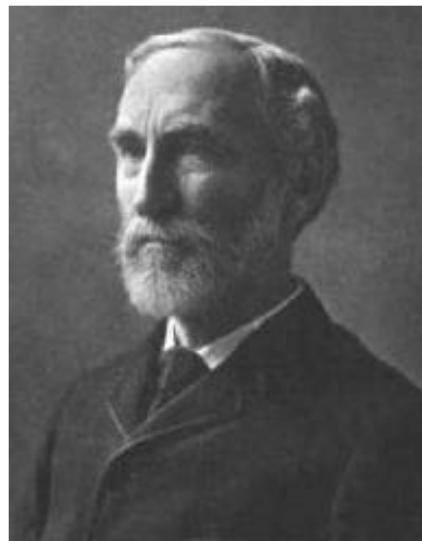
Отцы – основатели термодинамики



Уильям Томсон (лорд Кельвин)



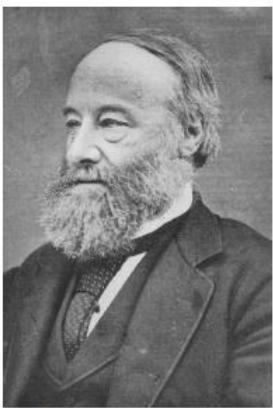
Якоб Вант-Гофф



Дж.В.Гибbs



Никола Сади Карно



Джеймс Джоуль



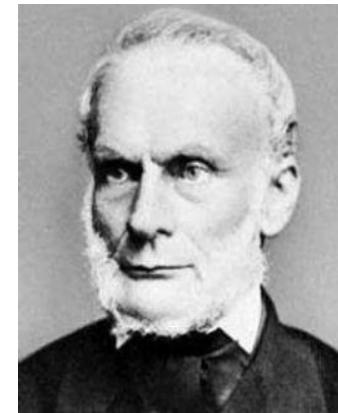
Юлиус фон Майер



Людвиг Больцман



Макс Планк



Рудольф Клаузиус

Я. Вант-Гофф или Дж.В. Гибbs?



«Закон Карно-Клаузиуса можно применять на деле, или выполняя так называемые круговые процессы, или же вводя отвлеченные физические понятия, математические функции, энтропию и т.д., как это делает большинство физиков: Гибbs, Планк, Дюгем.

Я уверен, что для химиков первый способ, то есть применение обратимого кругового процесса, заслуживает предпочтения»

Я. Вант-Гофф (1903 г.)

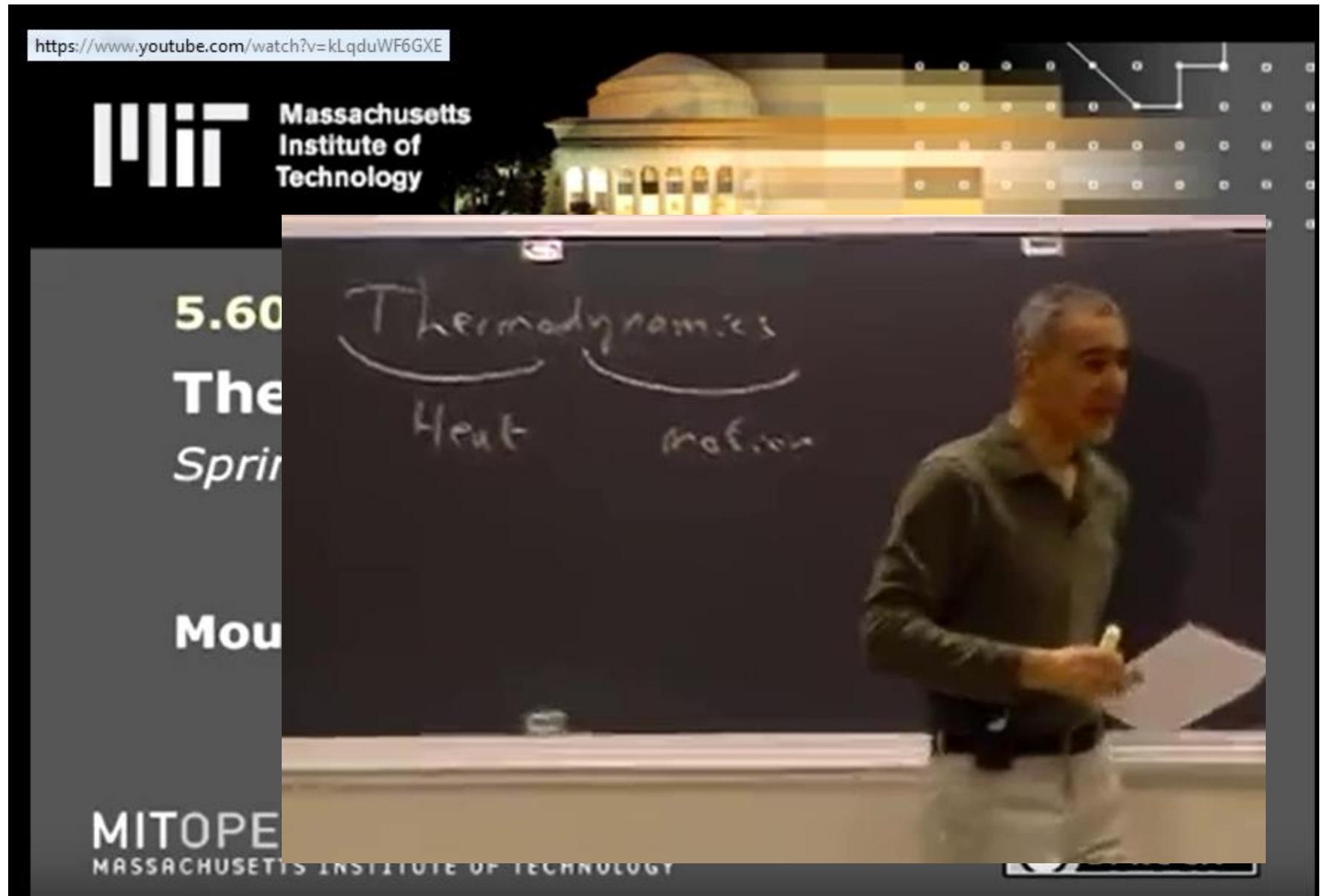
«Мои слушатели еще возможно доживут до того момента, когда о термодинамическом потенциале будут говорить, как о совершенно простой величине, очень хорошо определяющей внутреннее термодинамическое состояние тел, со всеми отсюда вытекающими последствиями.

Истина грядет, и ничто ее не задержит».

Я. Ван-Лаар (1906 г.)

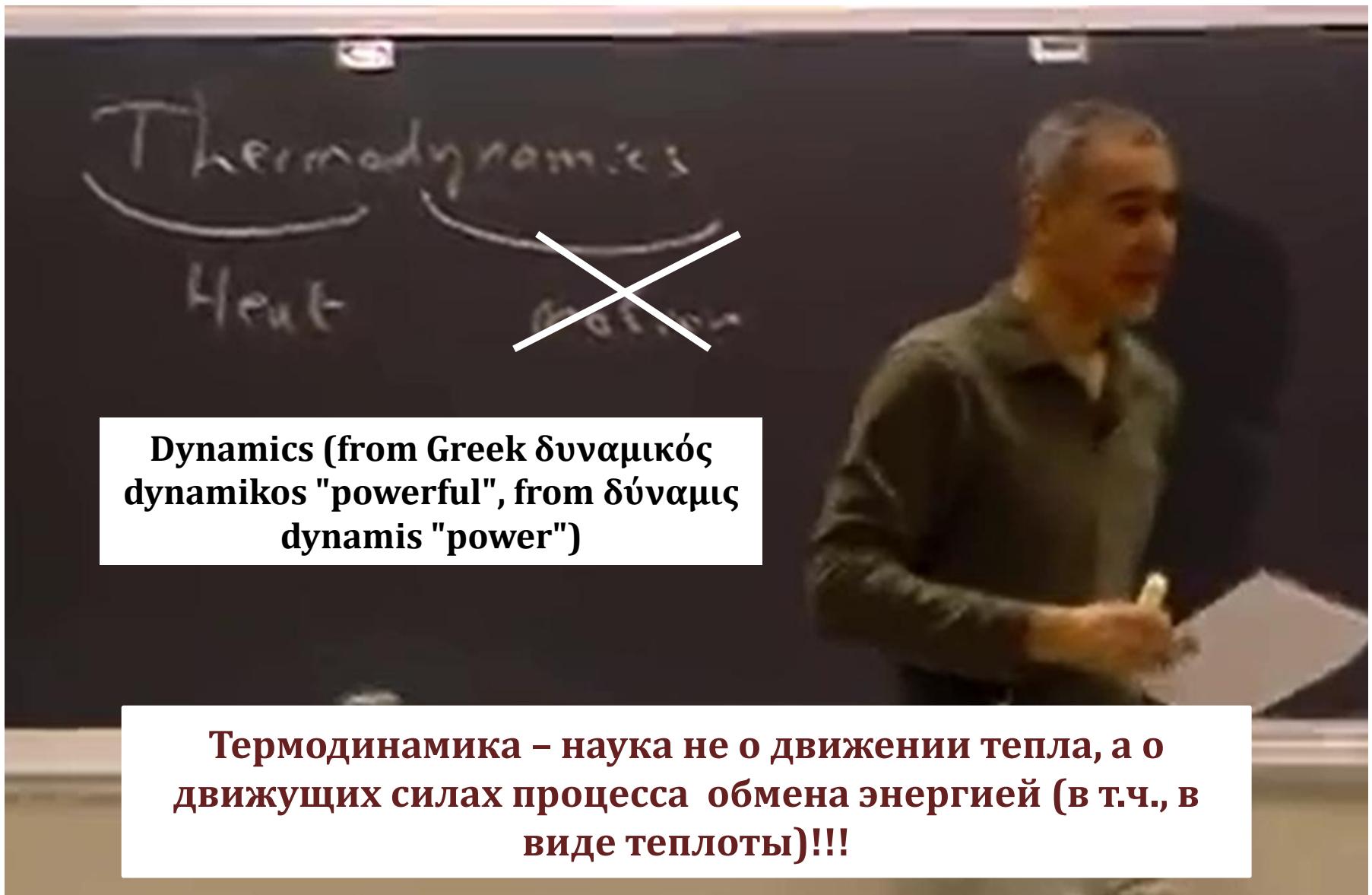
Что значит «термодинамика»?

<https://www.youtube.com/watch?v=kLqduWF6GXE>



MITOPe
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

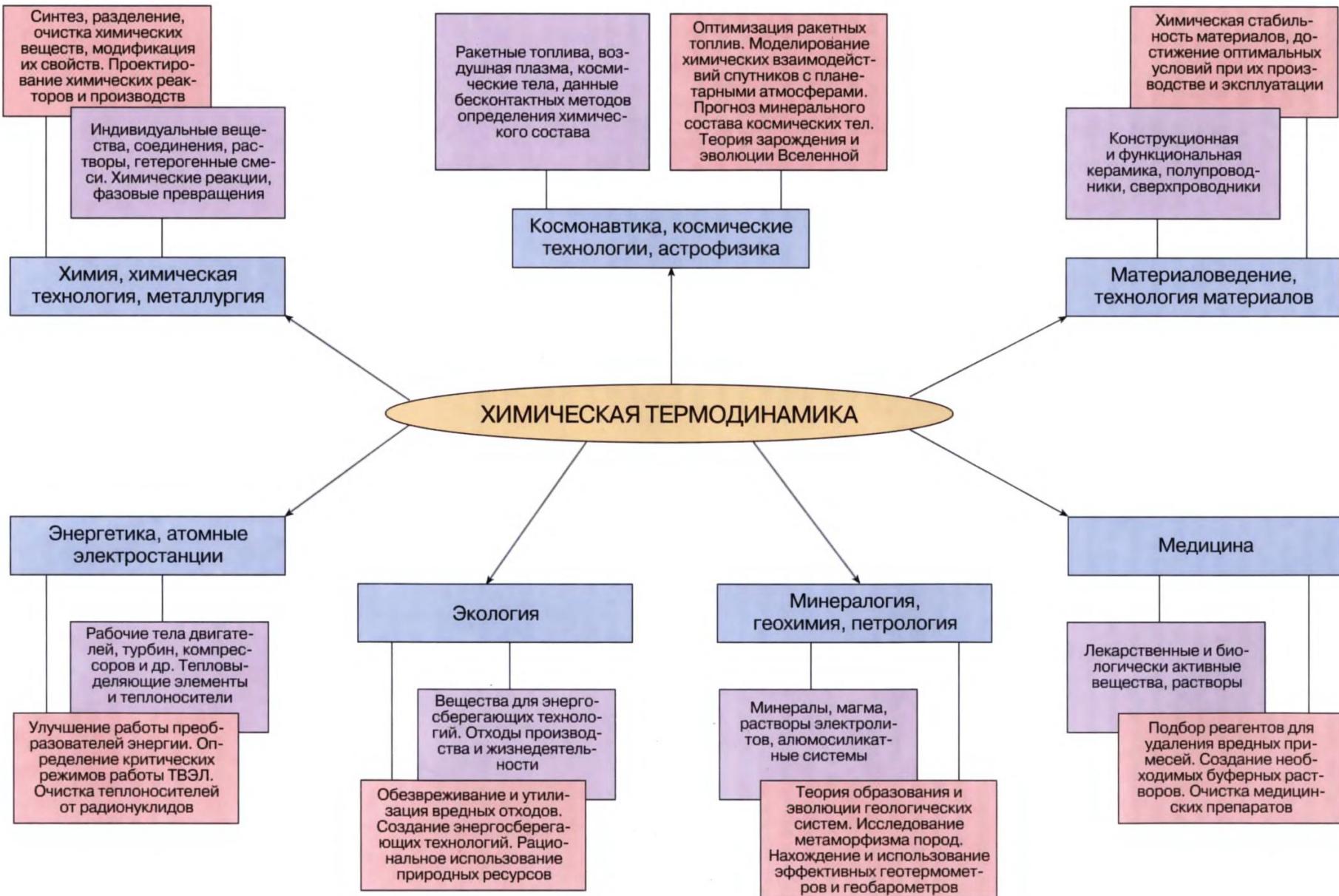
Что значит «термодинамика»?



Термодинамика. Области применения



Традиционные области применения современной химической термодинамики



Вопрос: столь разнообразные области применения – это реальность или пиар-ход?

Основная задача химии



Предложить оптимальные способы (условия) проведения того или иного процесса для получения желаемого вещества (материала)



Оценить устойчивость полученного вещества (материала) при его использовании





I-й постулат (о равновесии):
любая изолированная система приходит в равновесное
состояние и самопроизвольно не может из него выйти

II-й постулат (о температуре):
если система А находится в термическом равновесии с системой В, а
та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы
А и С также находятся в термическом равновесии

III-й постулат (об аддитивности)
при образовании новой системы из нескольких подсистем, их
экстенсивные свойства складываются

Законы

I-й закон ограничивает круг возможных процессов и вводит функцию
внутреннюю энергию (U), $dU = \delta Q - pdV + \delta W^{\text{полезн}}$

II-й закон определяет направленность процессов и вводит функцию
энтропию (S)

III-й закон устанавливает **уровень отсчета энтропии:**
 $S(0\text{ K}) = 0$ Дж/моль/К

И где здесь химия?

Основной вопрос химии: что будет, если при заданных условиях смешать (привести во взаимодействие) некоторые вещества (A, B, C, D,)?

или

Как надо изменить условия проведения процесса, чтобы из имеющихся веществ получить необходимый (A, B, C, D,) продукт?

Законы

+

Постулаты

Основные функции, полностью характеризующие систему и протекающие в ней процессы - U и S

При равновесии все термодинамические свойства взаимосвязаны, т.е. существуют уравнения состояния системы

Для ответа на основной вопрос химии достаточно уметь выражать U и S через измеримые в опыте величины и рассчитывать их изменение в разных процессах в изолированных системах

2-й закон термодинамики:

существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S).

При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается

Общее условие равновесия

2-й + 1-й закон термодинамики

Частные условия равновесия

Гетерогенная система
(фазовые равновесия)

$$T^{(A)} = T^{(B)}$$

$$p^{(A)} = p^{(B)}$$

$$\mu_i^{(A)} = \mu_i^{(B)}$$

Гомогенная система
(химические равновесия)

$$\sum_j v_j \mu_j = 0$$

или

$$A = 0$$

Метод потенциалов Гиббса



Проблема:

энтропия (S) – неудобная функция, так как все ее преимущества (свойство *характеристичности*) проявляются при *фиксированных* U, V, \mathbf{n} .

Решение проблемы: перейти от энтропии к другим функциям, которые при удобном наборе переменных (p, T, \mathbf{n} или V, T, \mathbf{n}) также характеризовали бы полностью состояние системы и были критериями направленности процессов

Преобразования
Лежандра

Вводятся функция «энергия Гиббса» (G)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

и

функция «энергия Гельмгольца» (F)

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

G – характеристическая
функция T, p, \mathbf{n}

F – характеристическая
функция T, V, \mathbf{n}

Состояние равновесия: $\min G_{p, T, \mathbf{n}}$ или $\min F_{V, T, \mathbf{n}}$

Вывод: надо научиться строить **термодинамическую модель**
системы

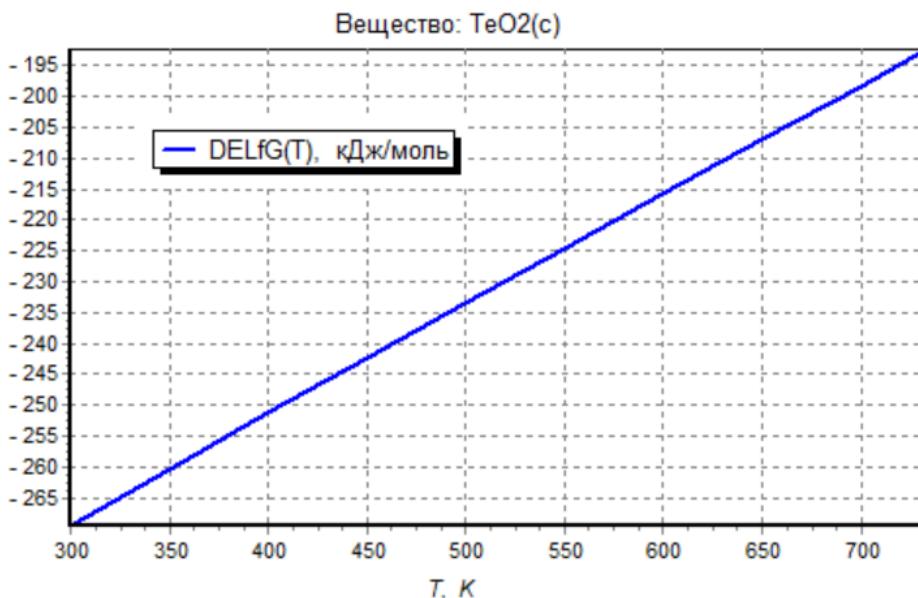
Термодинамические модели

Термодинамическая модель – аналитическая зависимость характеристической функции от естественных переменных. В случае энергии Гиббса системы – это функция $G(T, p, n)$

Если не интересуют процессы при высоких давлениях, то

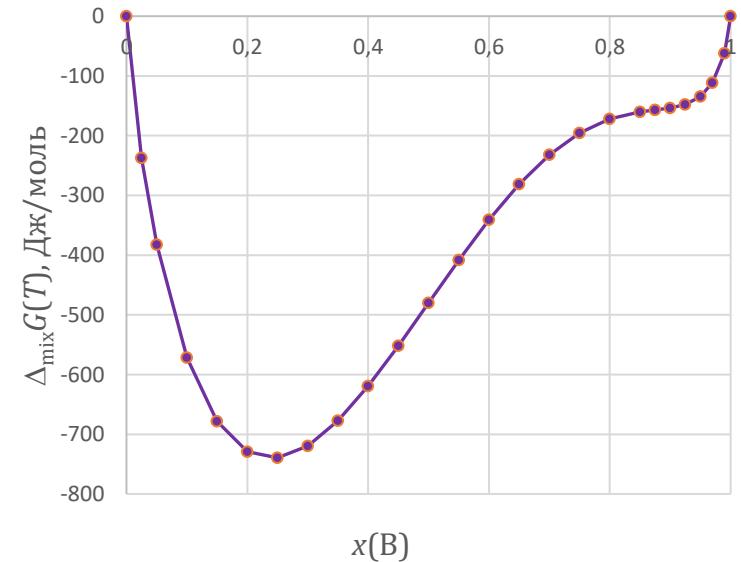
Для стехиометрических фаз
(соединений) - $G(T)$

$$\Delta_f G(T) = \boxed{\Delta_f H(T)} - T \cdot \boxed{\Delta_f S(T)}$$



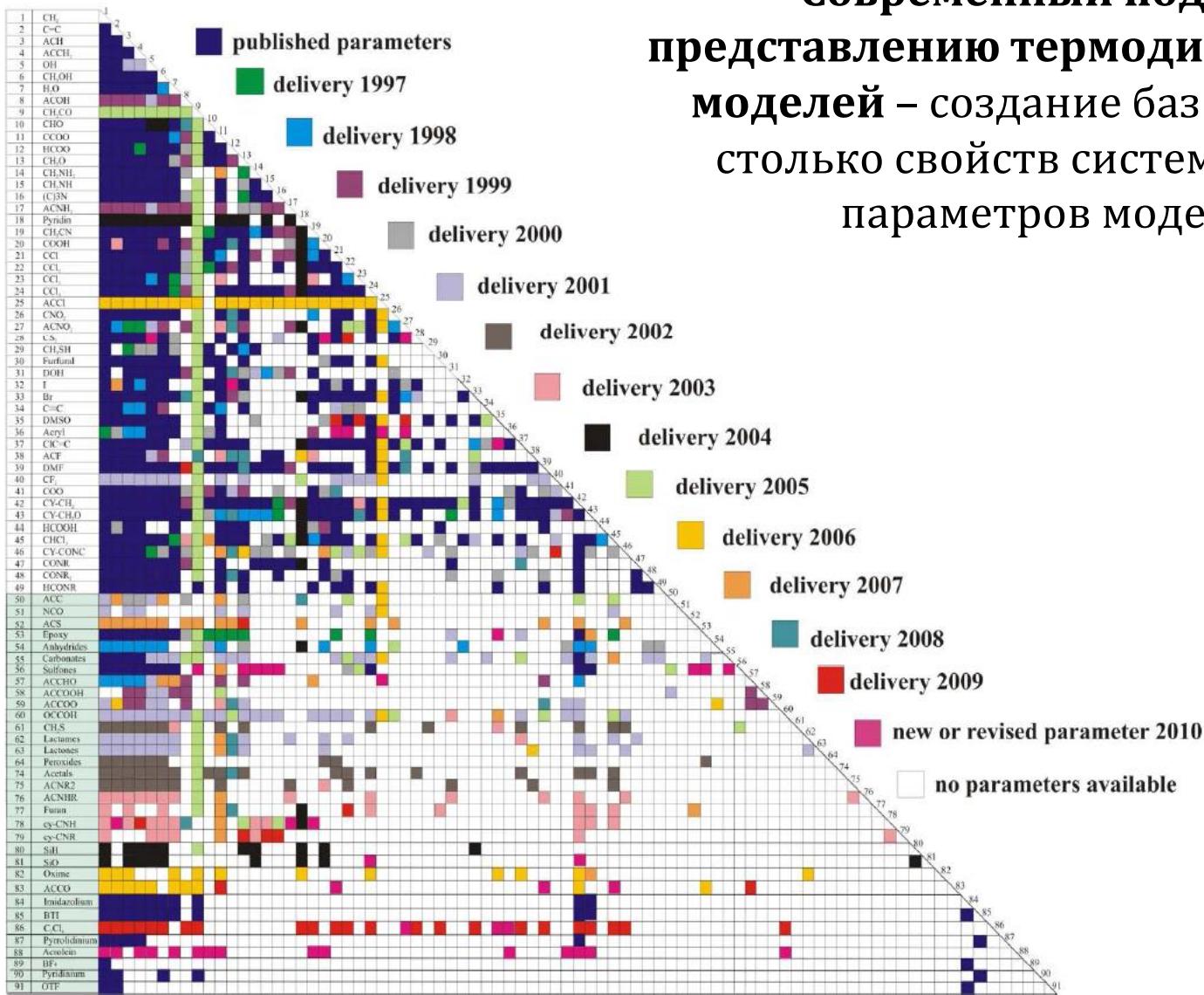
Для фаз переменного состава
(растворов) - $G(x, T)$

$$\Delta_{\text{mix}} G(x, T) = \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}(x, T) + \boxed{G^{\text{ex}}(x, T)}$$

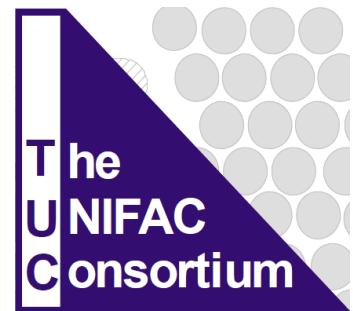


Задача: научиться определять параметры таких зависимостей

Термодинамические модели



Современный подход к представлению термодинамических моделей – создание баз данных не столько свойств систем, сколько параметров моделей



Современный подход



Доступность высокоточного экспериментального оборудования, проведение термодинамического эксперимента



Построение термодинамических моделей, при параметризации которых использован весь массив имеющихся данных



Расчет термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, энталпии и параметров фазовых переходов.
Определение условий стабильности фаз, оценка влияния примесей



Моделирование физических и химических процессов, расчеты фазовых и химических равновесий.
Прогнозирование свойств систем без проведения эксперимента

«Прежде чем решать задачу, подумай, что будешь делать с результатом!»

Расчетные методы термодинамики

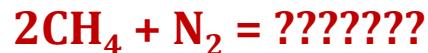


Расчеты гомогенных равновесий (химических)

Расчеты равновесного состава с помощью константы равновесия – учебная задача, их имеет смысл проводить только если есть уверенность, что в системе протекает единственная реакция

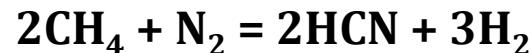
Вопрос: что интересно для практики – что будет представлять собой система, если при 1500 К смешать 2 моля метана (CH_4) и 1 моль азота (N_2)
или

сколько синильной кислоты (HCN) и водорода (H_2) получится при смешении этих же веществ в таких же количествах?



Минимизация энергии
Гиббса (G) при $p, T, n = \text{const}$

	C(c;graphite)	1,98873E+00
	Газ. Молей фазы:	4,99148E+00
H ₂ (g)	3,98150E+00	N ₂ (g) 9,98589E-01
CH ₄ (g)	8,44586E-03	HCN(g) 2,68745E-03
NH ₃ (g)	1,01016E-04	H(g) 7,77833E-05
C ₂ H ₂ (g)	3,86409E-05	HNC(g) 3,39635E-05

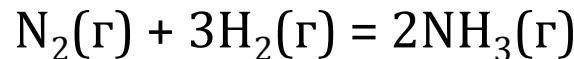


Расчет через константу
равновесия (K_p)

Газ. Молей фазы:	3,93448E+00
H ₂ (g)	1,40172E+00
HCN(g)	9,34478E-01
CH ₄ (g)	1,06552E+00
N ₂ (g)	5,32761E-01

Требования к качеству данных

Константа равновесия реакции



равна $K_p = 1.64 \times 10^{-4}$ при 400°C . Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N_2 и H_2 , чтобы 10% N_2 превратилось в NH_3 ?

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1-3\alpha)^3}$$

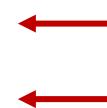
α - химическая переменная

$$K_p = K_x \cdot p^{-2} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1-3\alpha)^3 p^2}$$

p - приведенное (/ 1 бар)
общее давление в системе

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

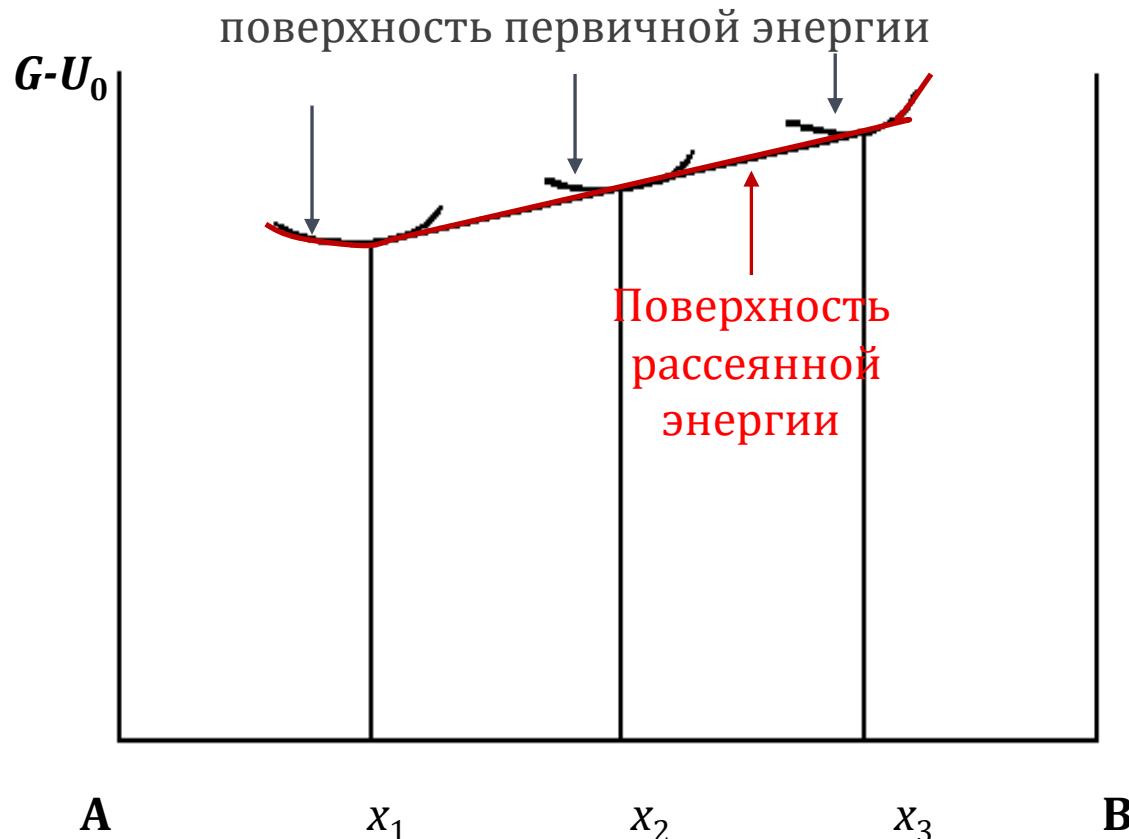
K_p	$\Delta_r G^\circ$, Дж	p , бар
$1,64 \cdot 10^{-4}$	48042,217	50,6
$3,50 \cdot 10^{-4}$	43857,217	34,6
$7,68 \cdot 10^{-5}$	52226,217	73,95



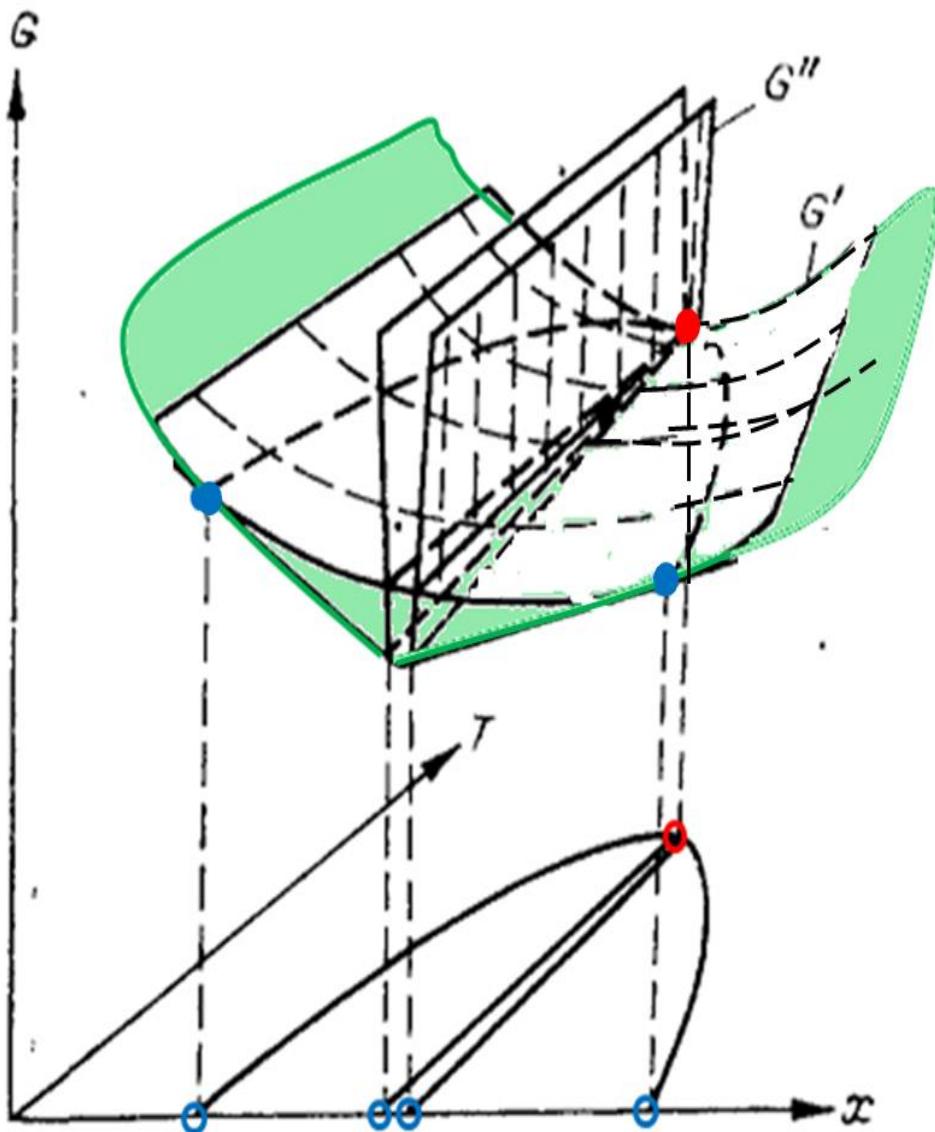
Результаты расчета при условии, что стандартная энергия Гиббса реакции больше или меньше истинной на 1 ккал

Расчеты гетерогенных равновесий

Фаза устойчива, если ее поверхность первичной энергии совпадает с поверхностью рассеянной энергии



Энергия Гиббса и фазовая диаграмма



Важно: любая фазовая диаграмма – результат проецирования особенностей сопряжения первичных поверхностей (энергий Гиббса) на плоскости термодинамических переменных (составов, температуры и состава, давления и состава)

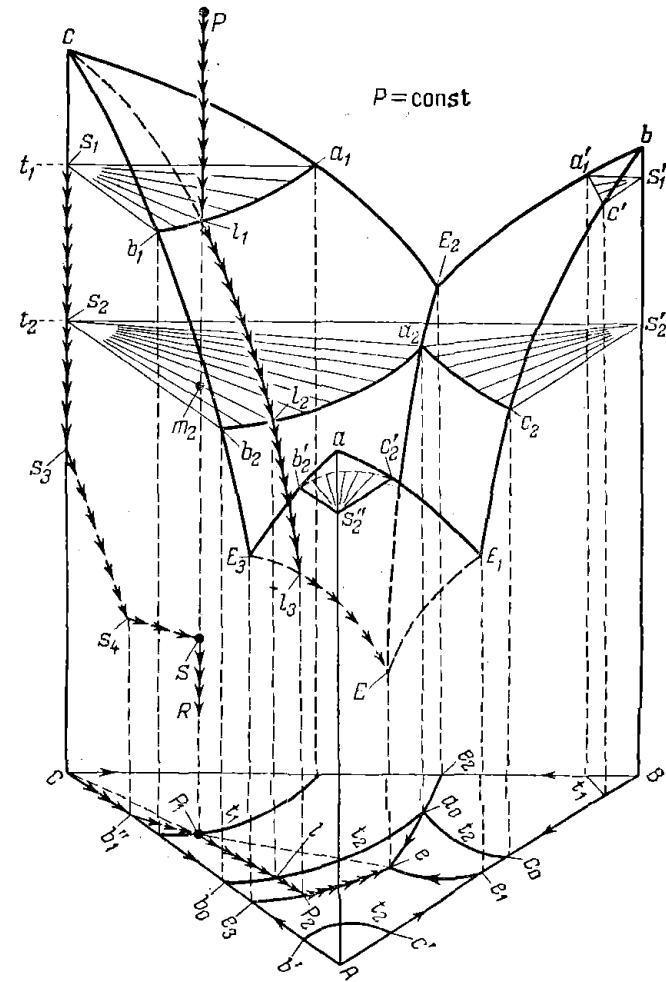
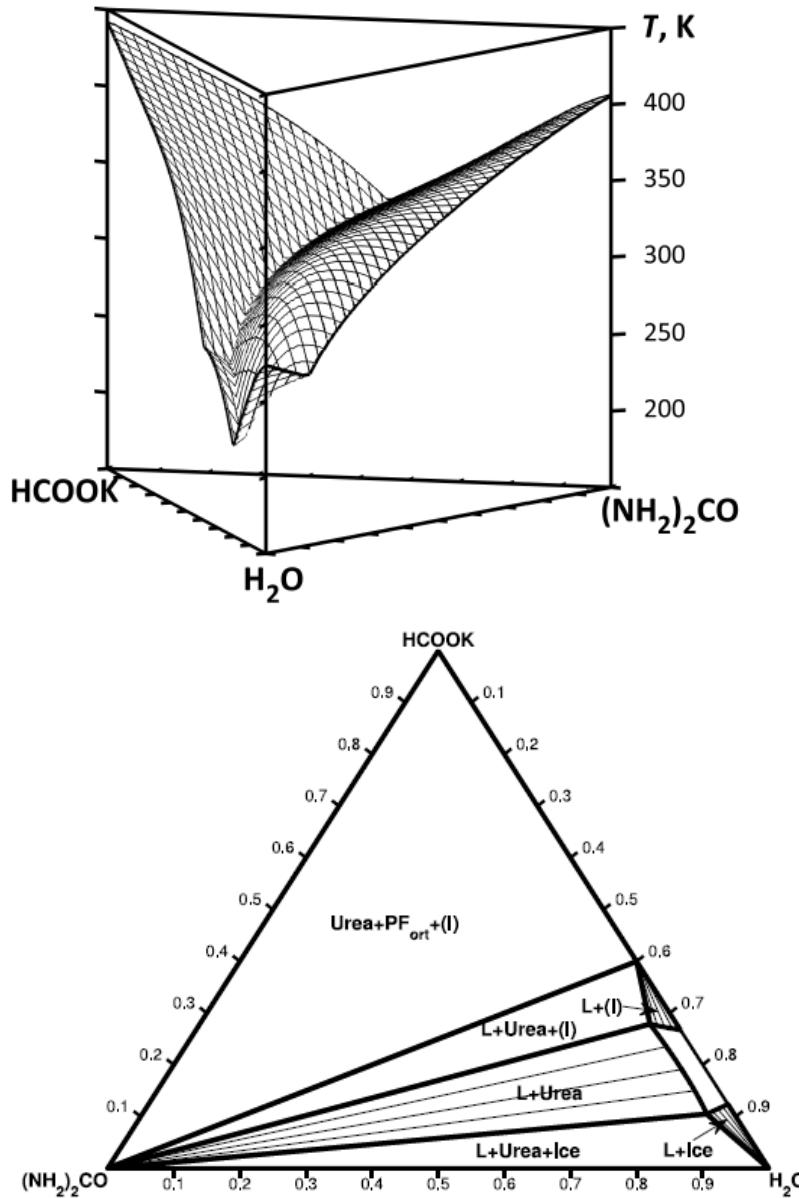
Топология фазовой диаграммы определяется топологией поверхности рассеянной энергии, которую можно рассматривать как выпуклую огибающую семейства первичных поверхностей энергий Гиббса

Зачем нужны фазовые диаграммы?



Поверхность ликвидуса
тройной системы

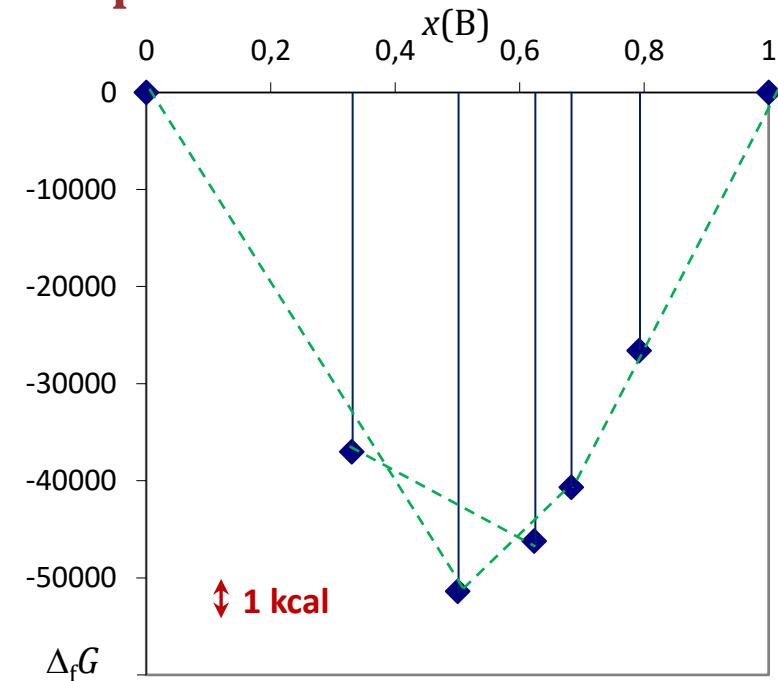
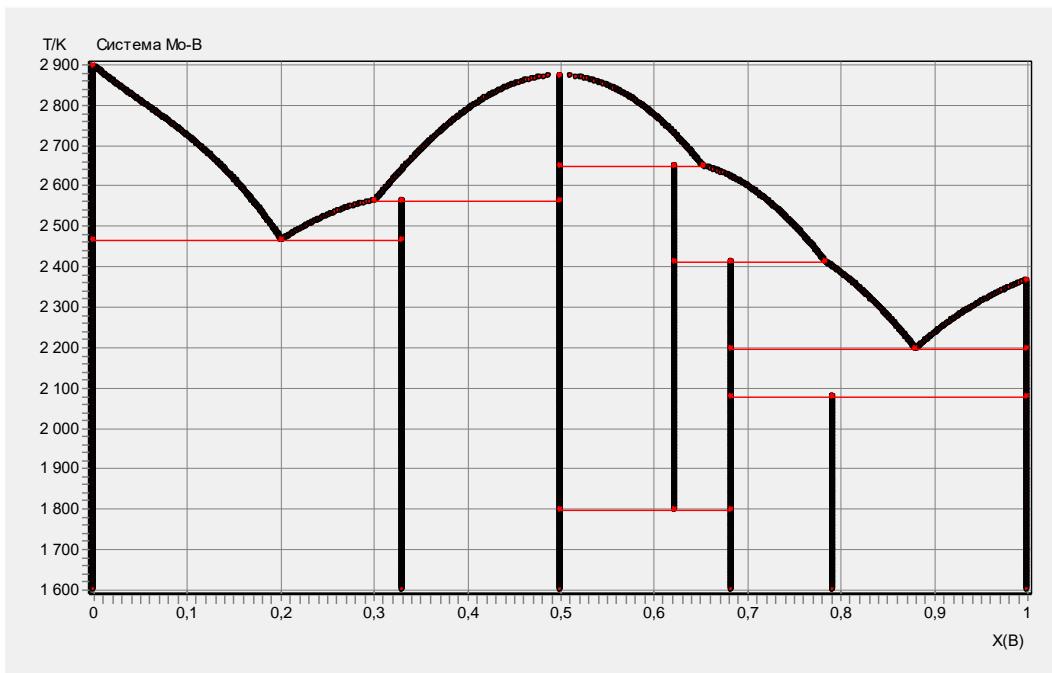
Изотермическое сечение
тройной системы



Полимера растворимости
солевой системе, не
образующей соединений

Требования к качеству данных

Система молибден - бор



$$\Delta_f G^{\circ} (c1) = -42860 + 2.43 \cdot T;$$

$$x=0.33$$

$$\Delta_f G^{\circ} (c2) = -53170 + 0.74 \cdot T;$$

$$x=0.5$$

$$\Delta_f G^{\circ} (c3) = -45690 - 0.22 \cdot T;$$

$$x=0.623$$

$$\Delta_f G^{\circ} (c4) = -50940 + 4.27 \cdot T;$$

$$x=0.683$$

$$\Delta_f G^{\circ} (c5) = -34107 + 3.13 \cdot T;$$

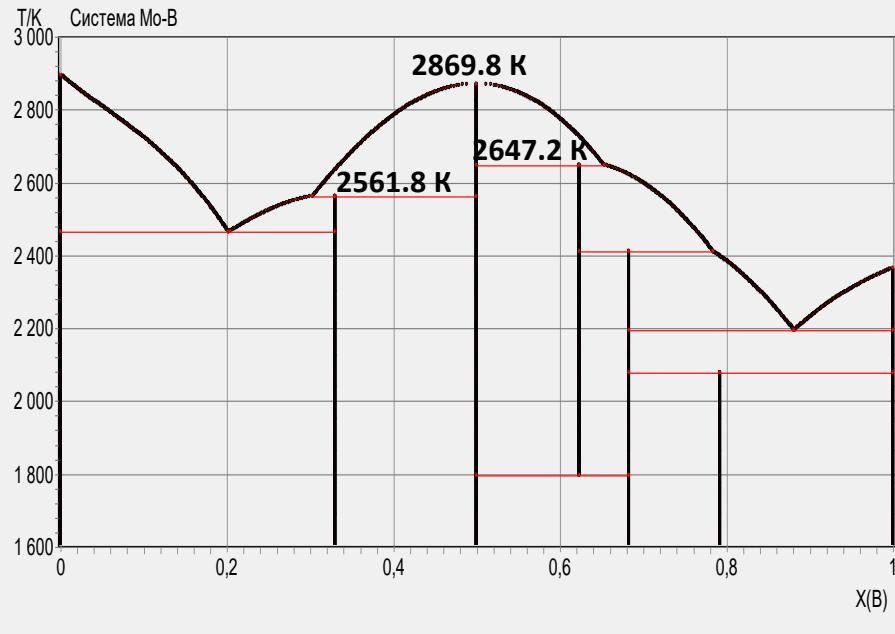
$$x=0.792$$

$$G(L) = (1-x) \cdot \Delta_m G(\text{Mo}) + x \cdot \Delta_m G(\text{B}) - T \cdot S^{\text{id}} + x \cdot (1-x) \cdot (-148435 + 10.9 \cdot T + 21000 \cdot (1-2 \cdot x) + 25305 \cdot (1-2 \cdot x)^2)$$

$$\Delta_m G(\text{Mo}) = 36000 - 12.43 \cdot T, \Delta_m G(\text{B}) = 50210 - 21.23 \cdot T,$$

$$S^{\text{id}} = -R((1-x)\ln(1-x) + x\ln x))$$

Требования к качеству данных



$$\Delta_f G^\circ (c1) = -42860 + 2.43 \cdot T;$$

$$x=0.33$$

$$\Delta_f G^\circ (c2) = -53170 + 0.74 \cdot T;$$

$$x=0.5$$

$$\Delta_f G^\circ (c3) = -45690 - 0.22 \cdot T;$$

$$x=0.623$$

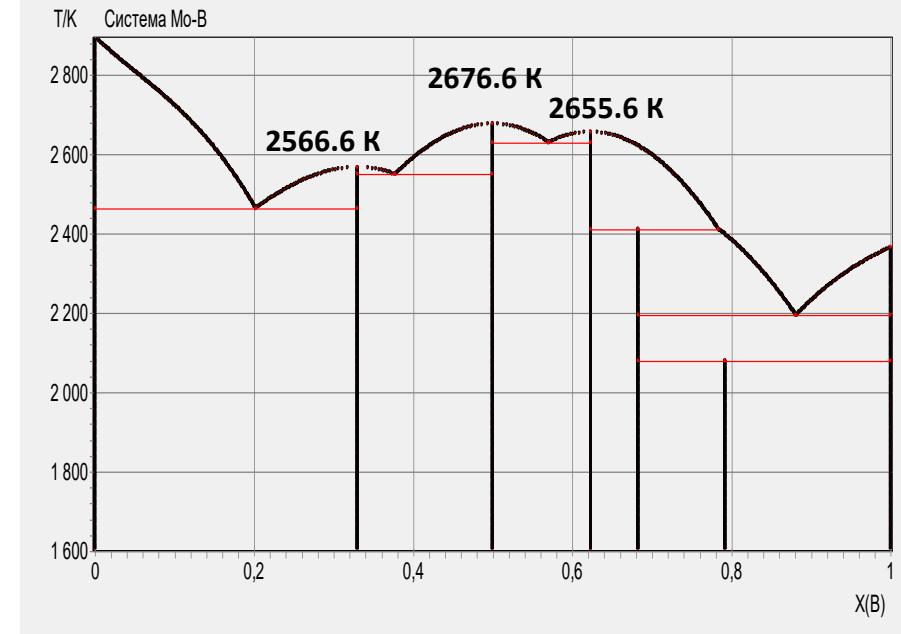
$$\Delta_f G^\circ (c4) = -50940 + 4.27 \cdot T;$$

$$x=0.683$$

$$\Delta_f G^\circ (c5) = -34107 + 3.13 \cdot T;$$

$$x=0.792$$

$$G(L) = (1-x) \cdot \Delta_m G(\text{Mo}) + x \cdot \Delta_m G(\text{B}) - T \cdot S^{\text{id}} + x \cdot (1-x) \cdot (-148435 + 10.9 \cdot T + 21000 \cdot (1-2 \cdot x) + 25305 \cdot (1-2 \cdot x)^2)$$



$$\Delta_f G^\circ (c2) = -49170 + 0.74 \cdot T;$$

Вывод: расчеты свойств фаз из первых принципов могут быть хорошим подспорьем, когда речь идет о виртуальных фазах, но пока ошибка в оценке энергии будет на уровне 1 ккал – это малополезно для большинства практических задач

Примеры использования современных термодинамических подходов для решения задач химии

Система Bi-Sb (узкозонные полупроводники)

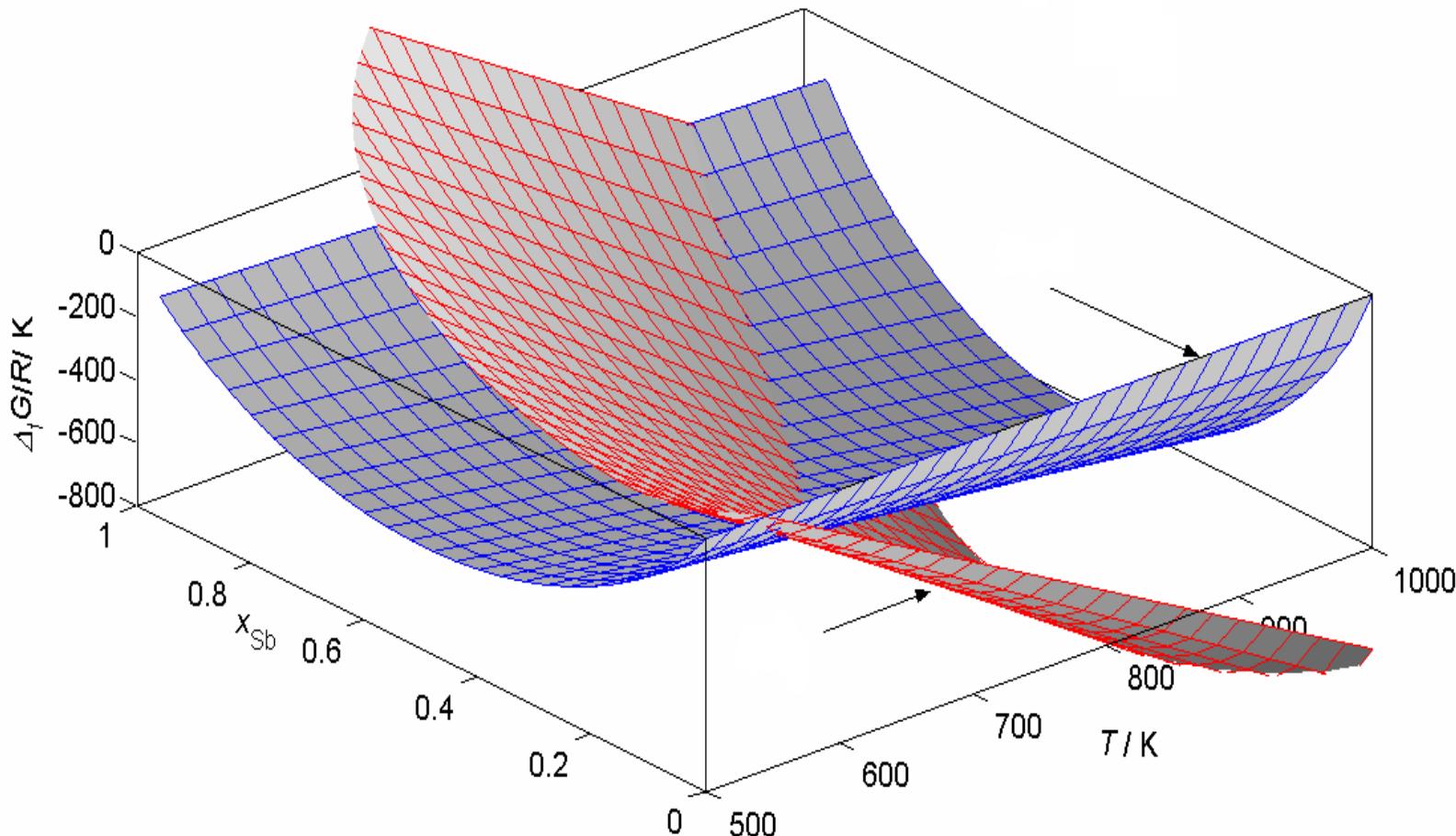


Система Bi-Sb

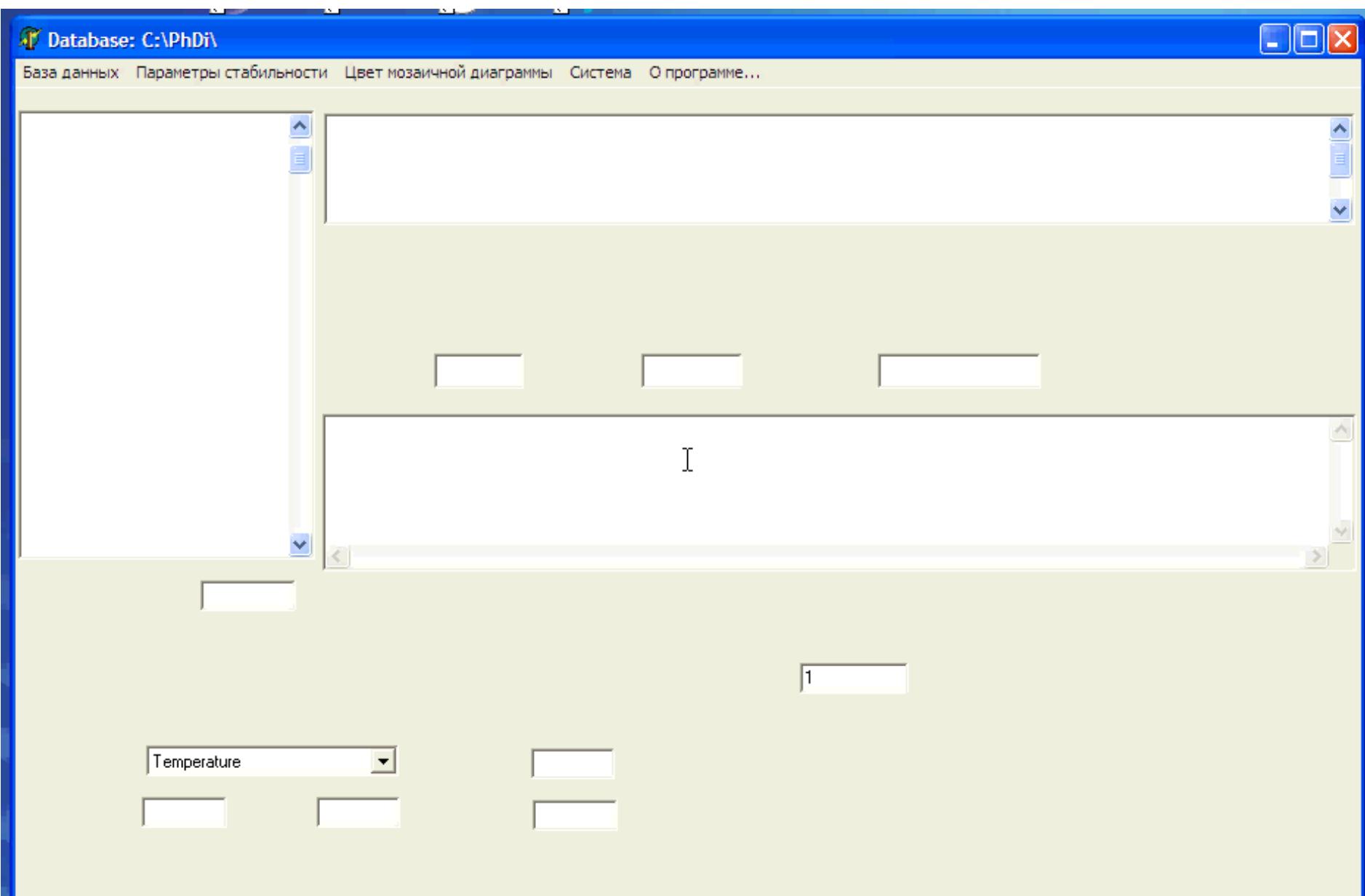
$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{solid}} = -T \cdot S_{\text{id}} + (6500 - 2.6 \cdot T) \cdot x \cdot (1-x)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{Liquid}} = -T \cdot S_{\text{id}} + (2228 - 2.3 \cdot T) \cdot x \cdot (1-x) - ((1-x) \cdot \Delta_m G_{\text{Bi}} + x \cdot \Delta_m G_{\text{Bi}})$$

Оба раствора квазирегулярные $G^{\text{ex}} = x(1-x)(g_{00} + g_{01}T)$



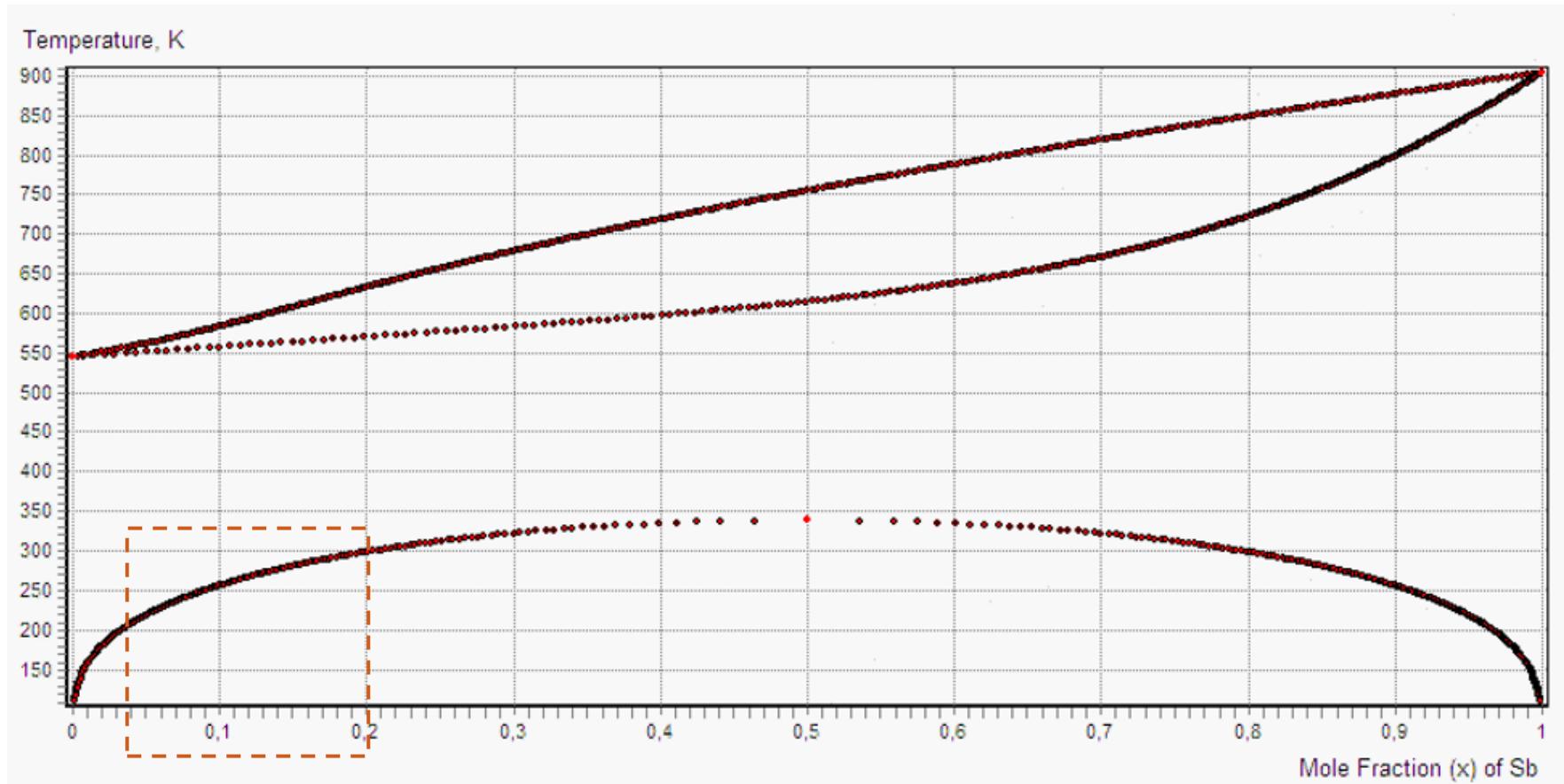
Система Bi-Sb (узкозонные полупроводники)



Система Bi-Sb (узкозонные полупроводники)



Вопрос: при каких условиях можно гарантировать устойчивую работу датчиков на основе висмут-сурьмяных сплавов?



Ответ: при использовании сплавов состава 6.5 – 22 ат.% Sb при температурах ниже комнатной может возникнуть расслаивание материала и изменение физических свойств датчиков на их основе



Производство солей калия –
основной источник грязного галита

Проблема:

При флотации KCl образуются огромные отвалы грязного NaCl.: на 1 т KCl образуется 2.5 - 3.5 т галита, из которого реально используется не более 40%

Состав галита после флотации

Material	NaCl	KCl	Insolubl.(clay)	CaSO ₄	Br ⁻	CaCO ₃ , MgCO ₃	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Macc. %	95 – 97,5	0,5 – 1,5	0,5 – 1,5	1 – 2	< 0,02	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Органические компоненты отходов галита

Первичные амины	50 – 80 ppm
Неполярные добавки к ПАВ (жидкие парафины)	< 15 ppm
Флотирующие агенты (ПЭГ, масла)	< 5 ppm
Коагулянты	< 8 ppm
Depressant (starch)	30 – 200 ppm

Амины - опасные органические соединения с умеренными канцерогенными свойствами.

Российские санитарные органы не разрешают использовать переработанные галитовые отходы как исходный материал для пищевых продуктов независимо от уровня чистоты только на основании того факта, что они контактировали с аминами.

Амины губительны для мембран электролизеров. Удаление органических ПАВ является сложной задачей для существующих процессов приготовления рассола.

Традиционный подход:

Последовательность циклов растворение/кристаллизация

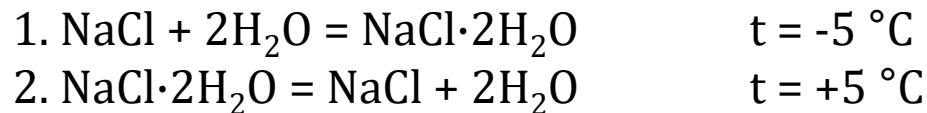
Недостатки традиционного подхода:

- Высокие энергозатраты на испарение воды при кристаллизации NaCl;
- Проблематичность тонкой фильтрации нерастворимых остатков при наличии высокодисперсной глины в составе галитовых отходов;
- Необходимость многоступенчатой промывки кристаллов соли для удаления закупоренного маточного раствора (для предотвращения попадания водорастворимых примесей, например, аминов, в конечный продукт) и образование большого количества сточных вод.

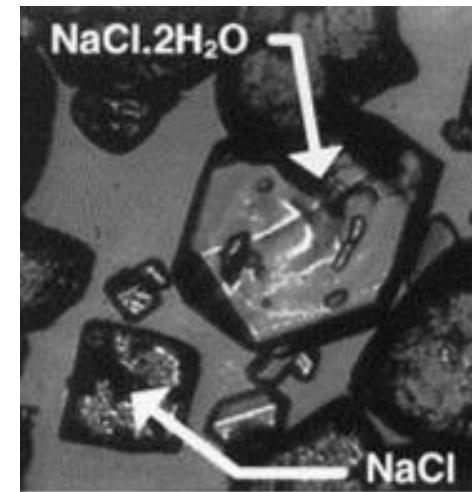
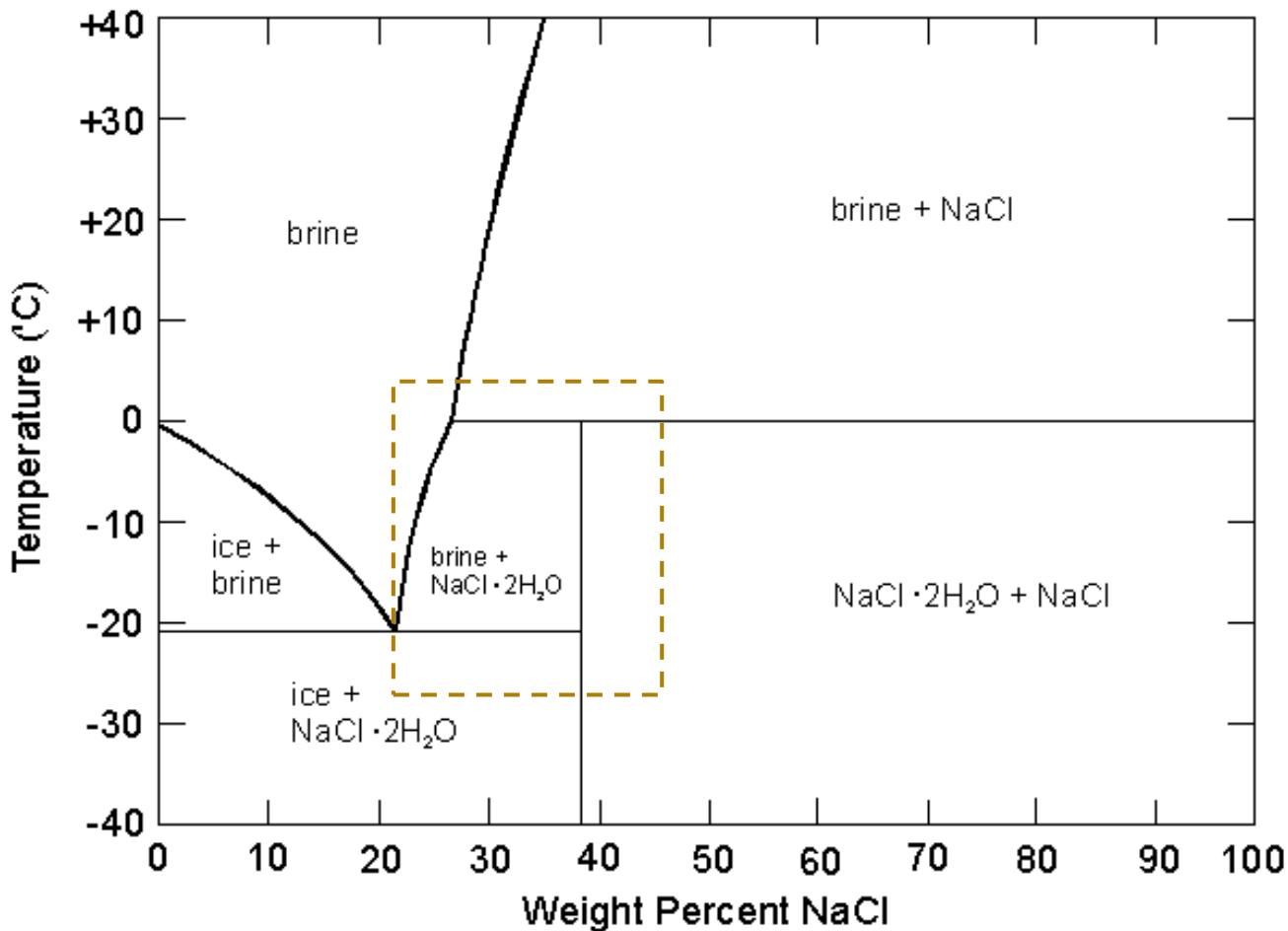
Альтернативный подход:

Реализация низкотемпературного процесса кристаллизации $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Две основных стадии:

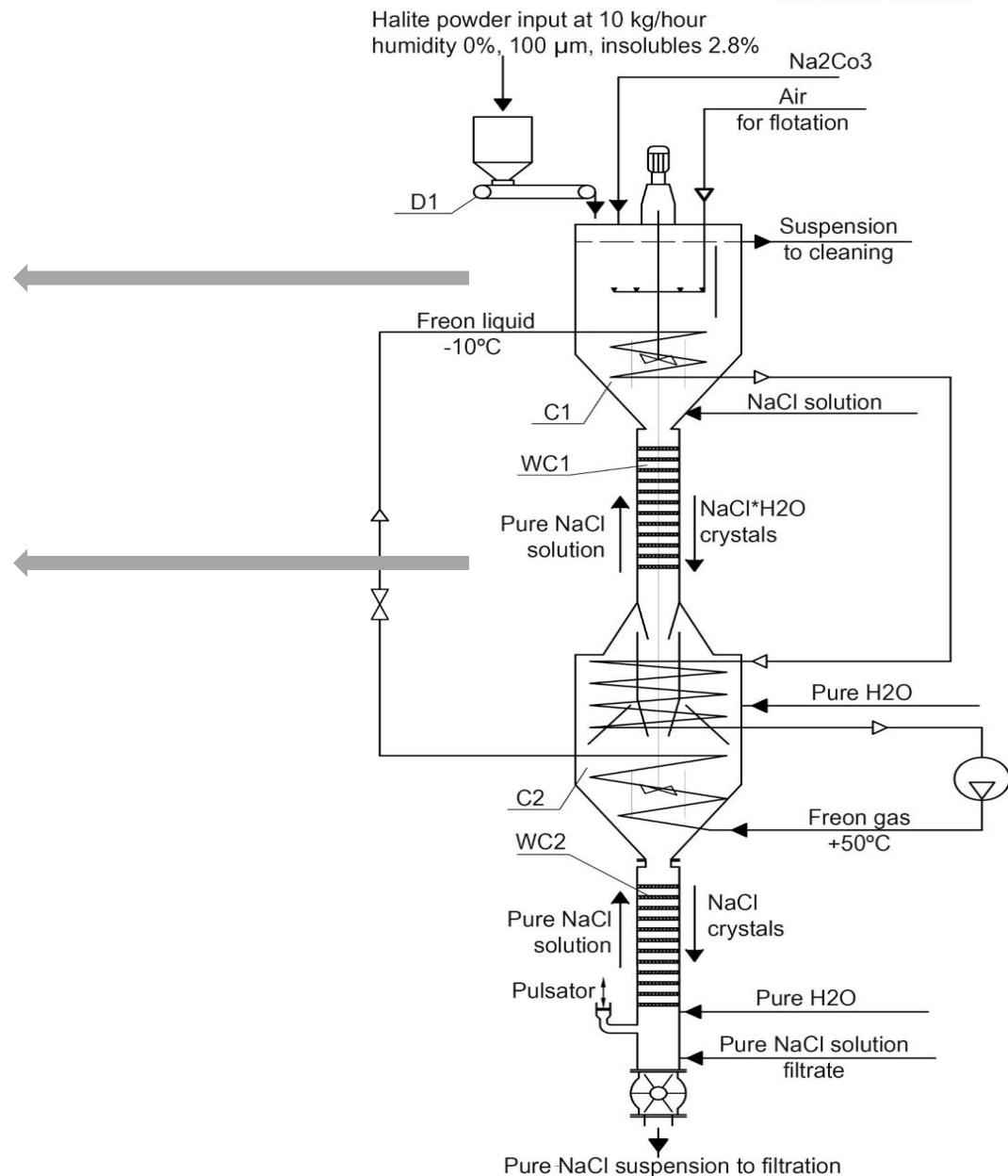


Теоретические основы метода



Для решения реальной задачи оптимизации условий процесса надо знать модель системы, содержащей **не одну** соль!

Термодинамика и технология удобрений



Термодинамика и технология удобрений



Сырой материал: галит после флотации,
Усольский комбинат Еврохима

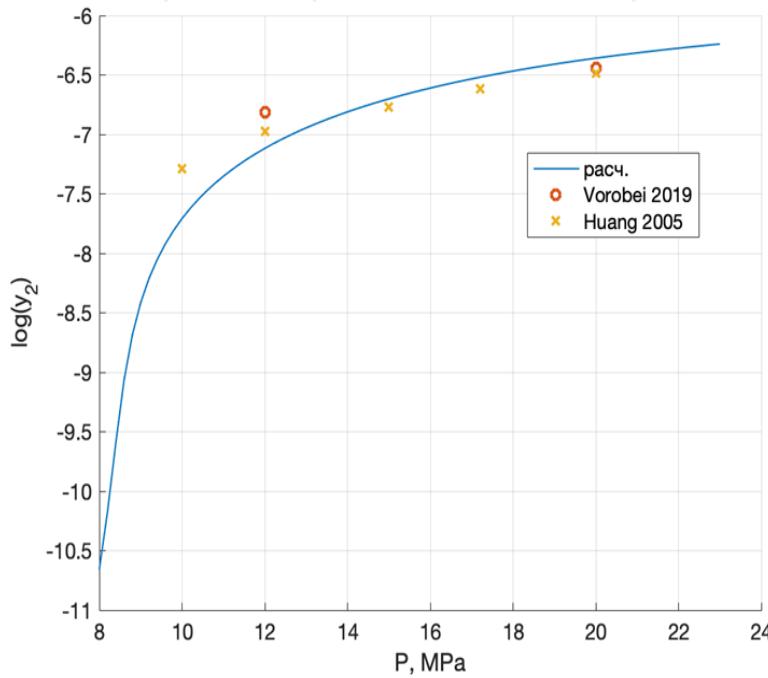
	Сырой галит	Единицы	Очищенная соль	Единицы
Cl	57,8	%	60,5	%
Na	36,4	%	39,3	%
K	1,75	%	18,3	ppm
Ca	1,01	%	42,6	ppm
Mg	0,09	%	10,3	ppm
SO ₄	2,02	%	22,7	ppm
Br	124	ppm	< 0,05	ppm
Fe	640	ppm	6,72	ppm
Al	86	ppm	1,5	ppm
Органика	221	ppm	< 0,1	ppm
Нераств.	1,13	%	0,0045	%

Термодинамика и фармация

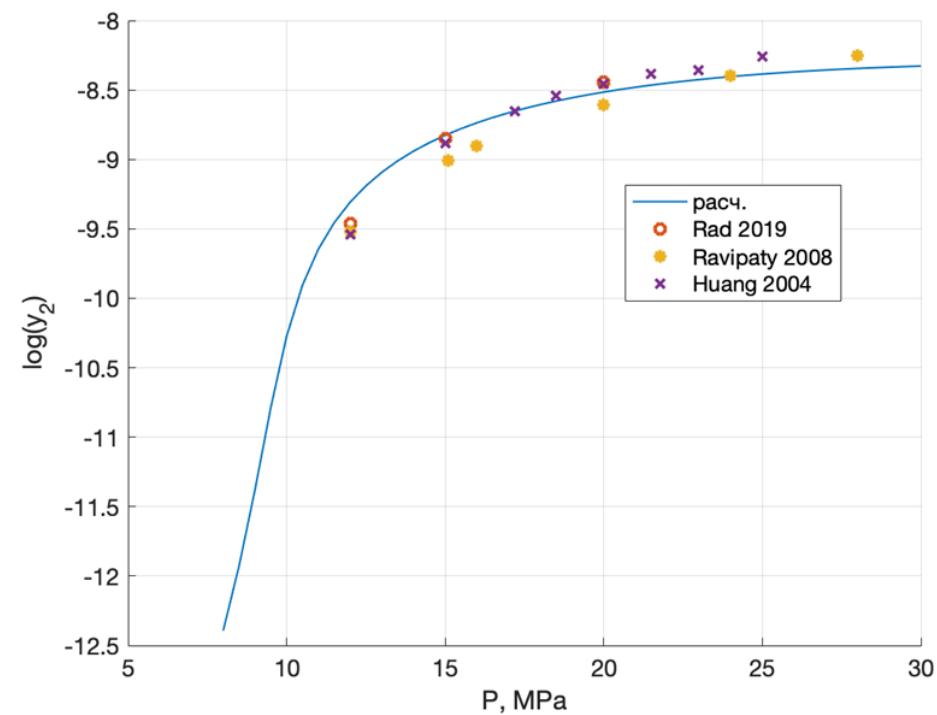


Решение термодинамика:

- 1) воспользоваться существующими или создать самому модель флюида
- 2) используя общие или частные условия фазовых равновесий, рассчитать растворимость фармпрепарата во флюиде
- 3) предложить решение производителю для оценки экономической целесообразности проведения процесса в указанных условиях

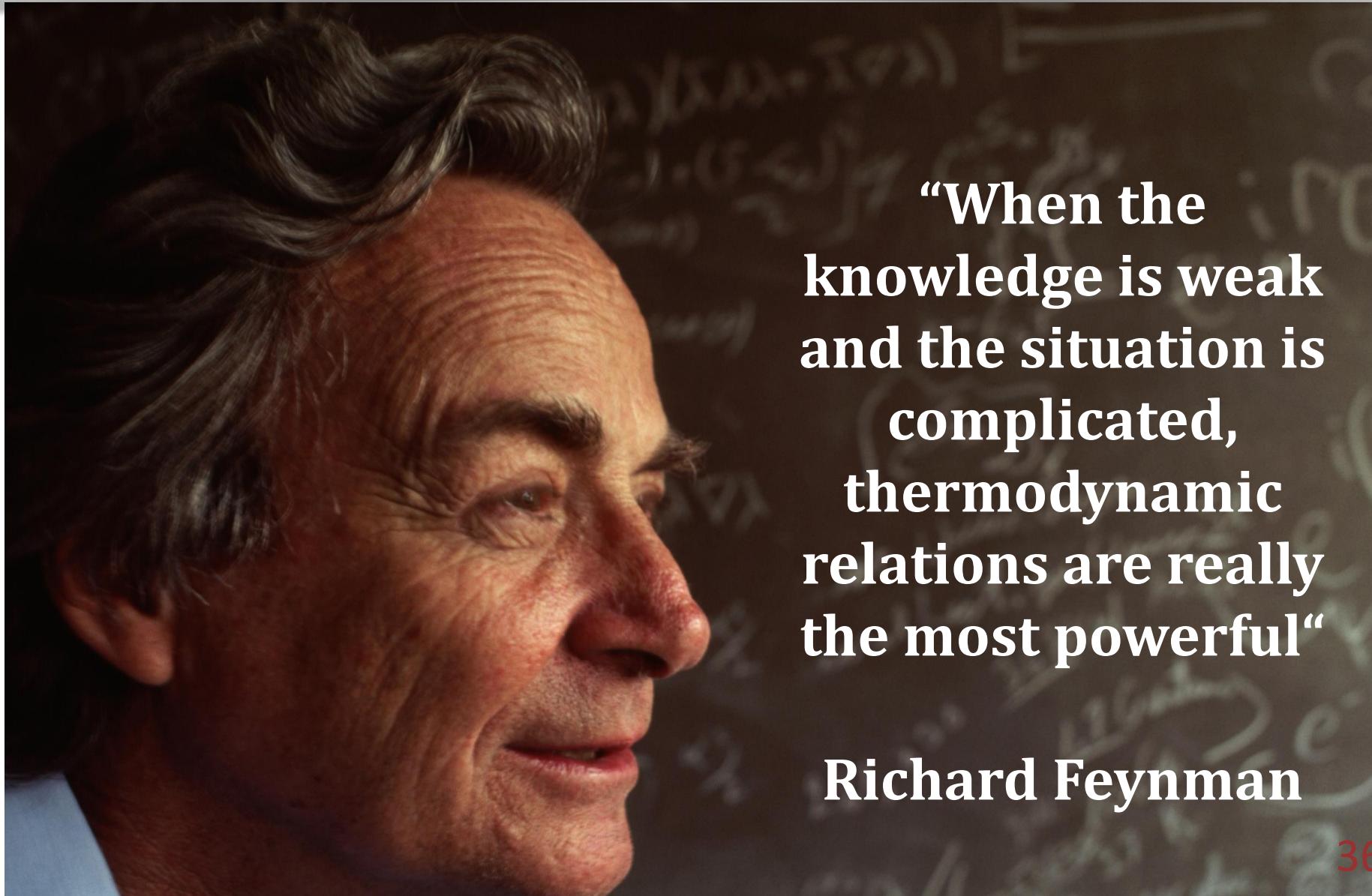


Растворимость аспирина в системе CO_2 -этанол (мольная доля этанола 3%)
при $T = 318.15\text{K}$



Растворимость аспирина в чистом CO_2 при $T = 318.15\text{K}$

Расчеты выполнены Лоскутовой С. под рук. Максимова А.И. (неопубликованные данные)



“When the
knowledge is weak
and the situation is
complicated,
thermodynamic
relations are really
the most powerful”

Richard Feynman