

## Программа коллоквиумов В. А. Дурова по физической химии для 311 группы, осень 2003

### Коллоквиум № 1. Первый закон термодинамики. Тепловые эффекты химических реакций. Свойства газов. Второй закон термодинамики. Энтальпия.

Основные термодинамические понятия и определения. Система, типы систем, среда, термодинамические параметры, функции состояния, функционалы. Равновесное и стационарное состояние. Постулат о равновесии. Равновесный, неравновесный, обратимый, необратимый, квазистатический процессы. Постулат о температуре. Эмпирические шкалы температур. Абсолютная температура и МПТШ. Границы применимости термодинамики.

Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Менделеева-Клапейрона. Смеси газов. Парциальное давление. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Фазовый переход жидкость-газ. Критические явления. Уравнения Берглю, Дитеричи. Уравнение с вириальными коэффициентами. Теорема о соответственных состояниях. Уравнение адиабаты.

Первый закон термодинамики. Основные формулировки и аналитическое выражение. Внутренняя энергия системы, ее определение и свойства. Зависимость от температуры. Внутренняя энергия идеальных газов. Изменение внутренней энергии и энтальпии для различных процессов (изотермический, изобарный, изохорный, адиабатический).

Теплота и работа как формы передачи энергии. Теплота и работа расширения при различных процессах. Максимальная работа. Графическое изображение работы при различных процессах. Энтальпия.

Циклические процессы. Коэффициент полезного действия. Цикл Карно.

Теплоемкость. Связь теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и постоянном давлении. Зависимость теплоемкости идеальных газов от температуры. Обсуждение на основе статистической термодинамики. Теплоемкости твердых тел. Формулы Эйнштейна, Дебая. Степенные полиномы. Области применимости различных формул для теплоемкостей.

Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения. Теплоты образования и теплоты сгорания химических соединений. Закон Гесса и следствия из него: расчет теплового эффекта химической реакции путем комбинирования уравнений реакций, по энтальпиям образования и энергиям сгорания веществ, по энергиям связи. Закон Гесса как следствие 1-го закона термодинамики и условия его выполнения. Стандартное состояние вещества. Стандартные энтальпии образования. Связь теплоты процесса при постоянном давлении и постоянном объеме.

Зависимость теплоты процесса от температуры. Формула Кирхгофа: дифференциальная и интегральная формы. Различные приближения при расчете.

Второй закон термодинамики. Энтальпия как функция состояния. Энтальпия как термодинамический критерий равновесия и самопроизвольных процессов в изолированной системе. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и “потерянная” работа Шоттки.

Изменение энтропии при различных равновесных процессах (изотермическое расширение, изобарное нагревание, изохорное нагревание, фазовый переход). Аналитическая зависимость энтропии идеального газа от  $p$ ,  $V$ ,  $T$ .

Изменение энтропии при различных неравновесных процессах (расширение газа в пустоту, смешение идеальных газов, неравновесный фазовый переход). Парадокс Гиббса. Основные понятия и постулаты термодинамики необратимых процессов. Гипотеза о локальном равновесии. Источник энтропии и функция диссипации энергии.

Различные формулировки второго начала термодинамики (Клаузиус, Томсон, Каратеодори) и доказательство их эквивалентности. Обоснование второго закона по Карно-Клаузиусу. Коэффициент полезного действия цикла Карно и свойства интеграла по замкнутому контуру от  $\delta Q/T$ . Лемма Карно и ее трактовка Клаузиусом. Теорема Карно-Клаузиуса.

Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур.

Локальное равновесие и границы применимости линейной термодинамики необратимых процессов. Потоки и силы в термодинамике необратимых процессов. Источник энтропии. Локальная функция диссипации. Скорость возникновения энтропии. Неравенство де Донде.

Взаимосвязь между потоками. Уравнения Онзагера и соотношения взаимности. Применение уравнений неравновесной термодинамики к химической кинетике, диффузии и термодиффузии.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Соотношения Максвелла и их применение при термодинамических расчетах. Вычисление разности  $C_p - C_v$  для произвольной системы и для идеального газа. Применение соотношений Максвелла для вывода уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Вычисление калорических коэффициентов. Вычисление энергии, энтальпии как функции температуры, объема и давления.

Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Расчет абсолютных энтропий из опытных данных. Свойства тел вблизи абсолютного нуля (теплоемкость,  $(\partial V/\partial T)_p$ ,  $(\partial p/\partial T)_V$ ). Невозможность достижения абсолютного нуля температур. Статистическое определение энтропии (формула Больцмана).

## **Коллоквиум № 2. Характеристические функции. Химический потенциал. Растворы.**

Фундаментальные уравнения Гиббса. Соотношения Максвелла и их применение при термодинамических расчетах. Применение соотношений Максвелла для вывода уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Вычисление калорических коэффициентов. Вычисление энергии, энтальпии как функции температуры, объема и давления.

Характеристические функции  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $\square^*$  и  $S$ . Их свойства. Критерии протекания неравновесных процессов. Условия равновесия.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Применение уравнения к работе гальванического элемента.

Химический потенциал  $\square$ . Определение  $\square$  через производные от различных термодинамических функций. Химический потенциал идеальных и реальных газов. Метод Льюиса. Расчет летучести неидеальных газов.

Смеси идеальных газов и свойства идеальных газовых растворов. Энтропия и энергия Гиббса для смеси идеальных газов. Химические потенциалы компонентов. Жидкие растворы. Единицы концентрации. Использование решеточной модели при статистическом вычислении энтропии смешения идеальных твердых растворов.

Парциальные мольные величины. Их свойства. Определение из опытных данных: метод касательных, метод отрезков. Термодинамические и молекулярное определение идеального раствора. Химический потенциал компонента раствора. Активность. Коэффициент активности. Эмпирические закономерности для коэффициентов активности. Нормировка коэффициентов активности. Симметричная и несимметричная системы сравнения (отсчета). Стандартное состояние. Растворы с отрицательными и положительными отклонениями от идеальности.

Функции смешения для идеальных и неидеальных растворов. Избыточные термодинамические функции. Термодинамическая классификация растворов. Атермальные, регулярные и строго регулярные растворы. Эмпирические закономерности для коэффициентов активностей в растворах различного типа.

Вывод уравнения Гиббса-Дюгема. Использование уравнения Гиббса-Дюгема для определения коэффициента активности второго компонента. Критерии термодинамической согласованности опытных значений коэффициентов активности.

Осмоз. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применения. Осмотический коэффициент растворителя. Криоскопия и эбуллиоскопия. Вывод уравнений для понижения температуры кристаллизации и повышения температуры кипения раствора. Уравнение Шредера. Криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные. Различные методы определения коэффициентов активностей.

## **Коллоквиум № 3. Фазовые равновесия. Химические реакции. Адсорбция.**

Условия термодинамического равновесия. Устойчивость термодинамических равновесий. Условия термического, механического и диффузионного (химического) равновесия в гетерогенных системах. Примеры стабильных, метастабильных и нейтральных равновесий.

Фазовые равновесия. Понятия: фаза, составляющее вещество, компонент, число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Его вывод. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Его вывод с помощью уравнения Максвелла и из условия диффузионного равновесия.

Анализ диаграмм с помощью правила фаз Гиббса и уравнения Клапейрона-Клаузиуса: определение числа фаз и числа степеней свободы в каждой точке диаграммы, наклоны кривых, описывающих двухфазные равновесия, описание процессов, происходящих с системой при изменении температуры и давления. Правило рычага.

Фазовые ( $P$ - $V$ - $T$ ,  $P$ - $T$  и  $P$ - $V$ ) диаграммы однокомпонентных систем ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$ ,  ${}^4\text{He}$ ). Энантиотропные и моноклопные превращения.

Равновесие твердое тело-жидкость. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем: а) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, б) с простой эвтектикой, в) с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, г) с образованием химических соединений с конгруэнтной и инконгруэнтной точками плавления. Уравнение Шредера.

Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри. Определение коэффициентов активности по давлению пара. Диаграммы зависимости от состава давления насыщенного пара и температуры кипения ( $P$ - $x$  и  $T$ - $x$  диаграммы). Ректификация. Диаграммы  $x(y)$  для идеальных и неидеальных систем. Азеотропные смеси и их свойства. Законы Гиббса-Коновалова. Их термодинамический вывод и практическое применение.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста. Термодинамика сверхпроводников. Эффект Мейснера. Фазовая диаграмма сосуществования нормальной и сверхпроводящей фазы.

Химическая переменная. Условия химического равновесия (вывод). Закон действующих масс и его термодинамический вывод. Химическое сродство. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Химические равновесия в идеальных и неидеальных системах. Активности и коэффициенты активности. Расчеты выходов химических реакций с помощью констант равновесия. Гетерогенные химические равновесия.

Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа (вывод). Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары (изохоры Вант-Гоффа). Интегрирование уравнения изобары реакции для расчета констант равновесия при различных температурах. Влияние растворителя на положение химического равновесия.

Использование таблиц стандартных значений термодинамических величин для расчета химических равновесий при различных температурах. Использование приведенной энергии Гиббса. Равновесие в сложных системах при одновременном протекании нескольких реакций.

Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Метод избытков Гиббса. Фундаментальное уравнение для адсорбции (вывод). Адсорбционная формула Гиббса (вывод). Изотерма, изобара, изостера адсорбции. Уравнение Ленгмюра и область его применения. Вычисление констант уравнения Ленгмюра из опытных данных.

#### **Коллоквиум № 4. Статистическая термодинамика. Часть 1.**

Основные понятия статистической термодинамики. Термодинамические переменные как статистические средние величины. Фаза. Фазовые  $M$ - и  $\Gamma$ -пространства. Ансамбли систем. Среднее по времени и среднее по ансамблю. Постулаты статистики. Теорема Лиувилля. Эргоидная (квазиэргоидная) гипотеза. Эргоидная система. Примеры неэргоидных систем. Функции распределения в  $\Gamma$ -пространстве. Микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса.

Метод ячеек Больцмана. Вывод распределения Максвелла-Больцмана. Барометрическая формула. Распределение Максвелла по скоростям и энергии. Вычисление средних значений свойств молекул в газе. Вывод уравнения состояния и выражения внутренней энергии идеального газа. Недостатки подхода Больцмана.

Метод ансамблей Гиббса. Микроканонический ансамбль и микроканоническое распределение Гиббса. Формулировка на языке классической и квантовой механики. Формула для энтропии.

Канонический ансамбль и вывод канонического распределения Гиббса. Форма записи для дискретного и непрерывного спектров. Нормирующий множитель в распределении. Статистическая температура. Сумма по состояниям. Выражение аналогов термодинамических величин с помощью сумм по состояниям. Вычисление внутренней энергии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса и энтропии с помощью сумм по состояниям. Вычисление внутренней энергии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса и энтропии с помощью суммы по состояниям. Плотность состояний. Расчёт числа состояний в квазиклассическом приближении. Переход от канонического распределения к распределению Максвелла. Расчёт флуктуаций. Относительная флуктуация. Сравнительная характеристика распределений Гиббса.

Сумма по состояниям системы в целом и ее составляющие. Статистическая термодинамика идеального газа. Поступательная сумма по состояниям в классической и квантовой механике. Вклад поступательного движения в термодинамические функции. Формула Сакура-Тетроде. Парадокс Гиббса и его статистическая интерпретация.

Вращательная сумма по состояниям. Модель двухатомного жесткого ротатора в классической и квантовой механике. Вращательная характеристическая температура. Особенности вращательной суммы по состояниям гомо- и гетероядерных молекул. Число симметрии. Свойства о- и п-водорода. Вращательные вклады в термодинамические функции идеальных газов.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора в квантовой и классической механике. Колебательная характеристическая температура. Колебательные вклады в термодинамические функции газов. “Замороженные” степени свободы. Ангармоничность колебаний и ограничения на колебательную сумму по состояниям.

Статистические суммы по состояниям многоатомных молекул. Квазитвердые молекулы и неквазитвердые молекулы. Вращательная и колебательная суммы по состояниям. Классификация молекул в зависимости от соотношения между главными моментами инерции. Заторможенное вращение в молекулах. Потенциал внутреннего вращения. Суммы по состояниям для заторможенного вращения.

Электронная и ядерная суммы по состояниям. Электронная составляющая теплоемкости молекулярного хлора.

Теорема равнораспределения и ее применение к теории теплоемкостей газов. “Замораживание” степеней свободы.

## **Коллоквиум № 5. Статистическая термодинамика. Часть 2.**

Большое каноническое распределение Гиббса. Большая сумма по состояниям. Распределение Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Бозе конденсация. Условия перехода к классическому распределению. Выражение для химического потенциала.

Электроны в металле. Уровень Ферми. Работы выхода. Энтропия вырожденного идеального газа при абсолютном нуле. Проявление квантовой природы вещества в термодинамических свойствах.

Статистические расчеты химических равновесий в идеальных газах. Выражения для констант равновесия. Равновесие о- и п-превращения водорода при высоких и низких температурах.

Статистическая теория реальных газов. Межмолекулярные взаимодействия и конфигурационный интеграл. Классификация и модельные потенциалы межмолекулярных взаимодействий. Метод Урселла-Майера. Уравнение состояния в вириальной форме.

Статистические расчеты вириальных коэффициентов. Теорема о соответственных состояниях и ее анализ в статистической термодинамике.

Статистическая теория идеальных кристаллов. Теории теплоемкостей кристаллов Эйнштейна и Дебая. Фононный спектр и его роль в теории сверхпроводимости. Функция распределения по частотам. Закон Дюлонга-Пти. Закон кубов Дебая. Энтропия и энергия Гиббса при абсолютном нуле.

Статистическая теория дефектов в кристаллах. Дефекты по Шоттки и Френкелю. Дефекты в ионных кристаллах и отклонение от стехиометрического состава. Сложные типы дефектов. Равновесная нестехиометричность ионных кристаллов на примерах FeO, TiO, ZnO. Метод наибольшего слагаемого в сумме по состояниям. Энтропия разупорядочения решетки и теория точечных дефектов.

Линейная термодинамика необратимых процессов. Потоки и силы в термодинамике необратимых процессов. Источник энтропии. Локальная функция диссипации. Скорость возникновения энтропии. Принцип Кюри. Соотношения Онзагера. Теорема Пригожина. Перекрестные явления переноса. Термодиффузия. Уравнение Чепмена-Энскога. Стационарное состояние, экспериментальное определение  $\alpha_T$ .