

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов 2 курса

Направление подготовки
19.03.01 Биотехнология

Профиль подготовки
Биотехнология

УДК 544
ББК 24.5
И85

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая химия» ГОУ ВПО «СГУ
им. Н.Г. Чернышевского»
М.М. Бурашникова

Кандидат химических наук, доцент кафедры естественно-научных дисциплин
Саратовского филиала Самарского медицинского института «Реавиз»
Т.В. Холкина

И85 **Физическая химия:** краткий курс лекций для студентов 2 курса направления
подготовки 19.03.01 «Биотехнология» / Сост.: Л.А. Исайчева // ФГБОУ ВО
Саратовский ГАУ. – Саратов, 2016.

Краткий курс лекций по дисциплине «Физическая химия» составлен в соответствии с
рабочей программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки
19.03.01 «Биотехнология». Краткий курс лекций содержит материал по основным законам,
управляющим химическими и технологическими процессами, т.е. создает теоретическую
основу для практической деятельности инженера-биотехнолога.

УДК 544
ББК 24.5

© Исайчева Л.А., 2016
© ФГБОУ ВПО Саратовский ГАУ, 2016

Введение

Физическая химия является фундаментальной наукой, без знания которой невозможно понимание основных жизненных процессов, происходящих на молекулярном уровне, а также биотехнологических производственных процессов. Устанавливая общие законы физико-химических процессов, физическая химия является теоретическим обобщением неорганической, органической и аналитической химии.

Краткий курс лекций по дисциплине «Физическая химия» предназначен для студентов по направлению подготовки 19.03.01 «Биотехнология». В ней излагаются фундаментальные основы учения о направленности и закономерностях протекания химических процессов и фазовых превращений, свойств многокомпонентных гомогенных и гетерогенных систем. Знание кинетики химических и биохимических процессов, основ катализа, в том числе ферментативного специалисту-биотехнологу необходимо для контроля и управления технологических процессов, протекающих в биохимических системах.

Освоение курса физической химии необходимо для успешного изучения ряда специальных дисциплин, в частности биохимии, коллоидной химии.

Лекция 1

ВВОДНАЯ ЛЕКЦИЯ. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

1.1. Предмет физической химии.

Физическая химия – наука, возникшая на грани двух важнейших естественных наук – физики и химии. Она представляет собой самостоятельную дисциплину, обладающую своими специфическими методами исследования, которые широко используются в неорганической, органической, аналитической химии и других смежных дисциплинах.

Основоположителем физической химии по праву считают великого русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова, впервые читавшего курс ее в Академии наук еще в 1752 г.

Физическая химия изучает законы, управляющие химическими процессами, связь этих процессов со свойствами участвовавших в них веществ и условиями, при которых они протекают. Благодаря этому появляется возможность управления химическими процессами и отыскания оптимальных условий их проведения.

Физическая химия включает следующие основные разделы:

1). Строение вещества (раздел, в котором изучается взаимосвязь между строением атомов, молекул и их физическими и химическими свойствами).

2). Химическая термодинамика (область физической химии, в которой изучаются тепловые балансы химических и физических процессов в различных условиях и устанавливается возможность и направление течения процесса). В свою очередь химическая термодинамика разделяется на ряд отделов: основные законы термодинамики, термохимия, учение о растворах, учение о фазовых переходах и равновесии между фазами, химическое равновесие.

3). Химическая кинетика (изучает скорости химических реакций и их зависимость от различных условий). В химической кинетике изучаются реакции: каталитические, цепные, фотохимические и др.

4). Электрохимия (изучает взаимосвязь химических и физических процессов в растворах с электрическими явлениями. Выделяют ионику и электродику).

5). Коллоидная химия и поверхностные явления (изучает физико-химические свойства и закономерности их изменений в дисперсных системах).

1.2. Основные методы физической химии

Рассматривают обычно три основных метода физической химии:

1). Квантово-механический метод (применяется к изучению структуры и свойств молекул, расчету химических связей, химического равновесия и скоростей химических реакций).

2). Статистический метод (описывает свойства отдельных частиц и их поведение в сложной системе).

3). Термодинамический метод (основан на небольшом числе опытных постулатов или аксиом, из которых развивается строгая и стройная система выводов).

С одной стороны физическая химия является экспериментальной наукой: с использованием экспериментальных физических и химических методов исследования строения вещества, структуры молекул, элементарных актов химических взаимодействий (рентгенография, оптические методы, радио- и масс-спектроскопия и др.). С другой стороны – наука теоретическая, т. к. имеет свой богатый математический аппарат. Позволяет теоретически рассчитать строение молекул, возможность их взаимодействия друг с другом, скорость реакции, ее тепловой эффект и др. Тесное сочетание теории и эксперимента в физико-химических исследованиях позволяет успешнее решать научные и прикладные задачи в химии и в сложных областях науки и техники.

- Знание законов физической химии позволяет специалисту управлять важнейшими биотехнологическими процессами.
- Важнейшие биохимические процессы: брожение, омыление жиров, денатурация белков, электрофорез, набухание подчиняются законам физической химии.
- На основе методов физической химии осуществляется контроль производств: определение рН растворов, влажности, содержания сахара, соли, жира, витаминов, белков и т.д.

1.3. Основные агрегатные состояния веществ

В зависимости от температуры и давления (условий) большинство веществ может находиться в газообразном, жидком или твердом состояниях, называемых агрегатными состояниями вещества. Различие между тремя агрегатными состояниями определяется расстоянием между молекулами и степенью их взаимодействия.

Температура является определяющим фактором в получении того или иного агрегатного состояния при постоянном давлении, которая изменяет соотношение средней потенциальной энергии частиц ($E_n = mgh$) и их средней кинетической энергии ($E_k = \frac{mv^2}{2}$).

Твердое состояние вещества характеризуется высокой степенью упорядоченности взаимного расположения частиц. Расстояние между частицами сравнимо с размером самих частиц. Движение частиц ограничено, велики силы взаимодействия, поэтому частицы фиксируются в определенных положениях друг относительно друга, образуя кристаллическую решетку. $E_n > E_k$. Имеют собственную форму и собственный объем.

В жидком состоянии вещества расстояние между молекулами больше, чем в твердых телах, но гораздо меньше, чем в газах. Средняя потенциальная энергия примерно равна средней кинетической энергии ($E_n \cong E_k$). Вещество в жидком состоянии имеет собственный объем, но не имеет собственной формы, а принимает форму сосуда, в который оно помещено.

Газообразное состояние вещества характеризуется полным отсутствием упорядоченности. Расстояние между частицами намного больше их размеров, а силы взаимодействия между частицами чрезвычайно малы. Движение частиц свободное (хаотическое), поэтому $E_n < E_k$. Частицы газа стремятся занять как можно больший объем. Газы не имеют собственного объема и собственной формы.

Существует еще одно особое агрегатное состояние – “плазма”. Плазма образуется при очень высоких температурах, при которых вещество превращается в смесь электронов, ядер и положительно заряженных ионов.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, называемый *фазовым переходом*, сопровождается изменением энергии системы – поглощением теплоты при плавлении, испарении и сублимации и выделением теплоты при кристаллизации и конденсации.

1.4. Идеальный газ. Газовые законы

Для корректного описания свойств газообразных веществ предложена упрощенная модель идеального газа, которая основана на следующих допущениях: молекулы представляют собой материальные точки (т.е. молекулы имеют массу, но не имеют собственного объема) и размеры их ничтожно малы по сравнению с расстоянием между ними; молекулы находятся в состоянии непрерывного и беспорядочного движения; полностью отсутствует межмолекулярное взаимодействие и при столкновении молекулы ведут себя, как упругие шары. Идеальный газ не может быть отождествлен с реальным газом. Идеального газа в природе не существует. Рассмотрение свойств идеального газа позволяет получить ряд фундаментальных закономерностей и уравнений, которые затем можно применить с большими поправками к реальным газам.

Физическое состояние газов определяется тремя переменными (параметрами): давление (P), температура (T), объем (V). При переходе газа из одного состояния в другое могут изменяться 2 или 3 параметра. В зависимости от того какой параметр остается постоянным различают 3 газовых закона.

Закон Бойля (1662) - Мариотта (1676) описывает изотермический процесс ($T = \text{const}$). При постоянной температуре для массы m идеального газа произведение объема на его давление есть величина постоянная: $PV = \text{const}$ или $P_1V_1 = P_2V_2$.

Закон Шарля (1787) описывает изобарический процесс ($P = \text{const}$). Для массы m идеального газа при постоянном давлении отношение объема к абсолютной температуре есть величина постоянная: $\frac{V}{T} = \text{const}; \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

Закон Гей-Люссака (1802) описывает изохорический процесс ($V = \text{const}$). Для массы m идеального газа при постоянном объеме отношение давления к абсолютной температуре есть величина постоянная: $\frac{P}{T} = \text{const}; \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$.

На основе трех газовых законов можно вывести **объединенный газовый закон**. Для массы m идеального газа произведение давления на объем отнесенное к абсолютной температуре есть величина постоянная: $\frac{PV}{T} = \text{const}$ или $\frac{PV_1}{T_1} = \frac{PV_2}{T_2}$.

Для моля идеального газа величина $\frac{PV}{T}$ обозначается через R – универсальную газовую постоянную.

Таким образом, для 1 моль идеального газа **уравнение состояния идеального газа** имеет вид: $PV = RT$, а для n моль: $PV = nRT$ или $PV = \frac{m}{M}RT$. Эти уравнения являются **уравнением Клапейрона(1834)-Менделеева(1874)**.

1.5. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Поскольку все молекулы имеют определенный объем и взаимодействуют друг с другом, реальные газообразные вещества подчиняются законам идеальных газов только в области малых давлений и высоких температур.

Ван-дер-Ваальс (1879) предложил уравнение для реальных газов, введя два дополнительных члена.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

где $\frac{a}{V^2}$ - компенсирует давление из-за межмолекулярного притяжения; b - представляет собой эффективный объем молекул газа.

Для n моль реального газа:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

Значения a и b зависят от природы газа и определяют их из экспериментальных данных.

1.6. Твердое состояние

Для твердых веществ характерно явление *полиморфизма*, когда одному веществу соответствует два, три и более форм (модификаций), различных по внутреннему строению и свойствам. Модификации могут быть *кристаллическими* и *аморфными*.

Для *кристаллических веществ* характерно:

- Большая степень упорядоченности структуры (определенная геометрическая форма кристаллов каждой модификации).
- Четкая температура плавления и узкий температурный ($1 - 1,5^\circ \text{C}$) интервал перехода в жидкое состояние.
- Анизотропия – различие в свойствах кристаллов в зависимости от направления внутри кристалла.
- Резкий скачок в свойствах при плавлении.
- Каждому веществу в зависимости от его природы соответствует определенная геометрическая форма кристаллической (пространственной) решетки. Различают атомные, молекулярные, ионные и металлические кристаллические решетки.

Для *аморфных веществ* характерно:

- Широкий интервал размягчения $T_a - T_b$ и непрерывное изменение свойств.
- Изотропность, т. е. свойства не зависят от направления внутри вещества.
- Низкая степень упорядоченности.

1.7. Жидкое состояние

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение между газообразным и твердым состояниями. С газами жидкость сближают такие свойства, как текучесть, отсутствие упругой формы и изотропность (одинаковые свойства по всем направлениям) а с твердыми телами – практическая несжимаемость.

Жидкости присущ ряд характеристик:

- 1) **Плотность** – масса вещества (m), содержащаяся в единице объема (V).

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3.$$

2) **Молярный объем** – объем, занимаемый 1 молем жидкости.

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

3) **Диэлектрическая проницаемость** характеризует электрические свойства жидкости и равна отношению емкости конденсатора в веществе к емкости конденсатора в вакууме.

$$\varepsilon = \frac{c}{c_0}$$

4) **Дипольный момент μ** характеризует полярность молекул. Электронная плотность в молекуле АВ может неравномерно распределяться по отношению к атомам А и В.

$$\mu = g \cdot l,$$

где g – абсолютное значение зарядов атомов; l – расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов.

$\mu = 0$ – молекула неполярна (He, Ne, H₂, Cl₂)

$\mu \neq 0$ – молекула полярна (CH₄, H₂O, CO₂).

Часто единицей измерения μ является единица Дебай 1D = 3,336 · 10⁻³⁰ Кл·м.

Например, μ (H₂O) = 5,52 · 10⁻³⁰ Кл·м; μ (HCl) = 3,34 · 10⁻³⁰ Кл·м;

μ (C₂H₅OH) = 5,01 · 10⁻³⁰ Кл·м.

5) Электрическое поле, действуя на частицу, вызывает смещение в ней электрических зарядов, называемое **поляризацией**. Поляризация проявляется в возникновении у частиц индукционного дипольного момента $\mu_{\text{инд}}$ вследствие смещения электронов и ядер.

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \cdot E,$$

где E – напряженность электрического поля, α – поляризуемость частицы.

б) Молекулярная рефракция.

Общая поляризация молекулы складывается из ориентационной, атомной и электронной поляризации:

$$P = P_{\text{ор}} + P_{\text{ат}} + P_{\text{эл}}.$$

С увеличением частоты электрического поля полярные молекулы не успевают в силу своей инерции ориентироваться вдоль поля и $P_{\text{ор}}$ исчезает. А при дальнейшем увеличении частоты исчезает и $P_{\text{ат}}$. При частоте больше 10¹³ Гц остается только электронная поляризация.

Молекулярная рефракция вещества (MR) – это электронная поляризация. Является величиной аддитивной.

$$P_{\text{эл}} = MR = \sum n_i MR_i$$

где n_i – число атомов или связей; MR_i – рефракция отдельных атомов или связей (величина табличная).

MR является важной константой вещества. Используют ее для идентификации веществ или ее концентрации.

Пример. Вычислим MR для муравьиной кислоты HCOOH.

$MR = 2 \cdot MR(\text{H}) + 1 \cdot MR(\text{C}) + 1 \cdot MR(\text{O})_{\text{карбонильный}} + 1 \cdot MR(\text{O})_{\text{гидроксильный}}$

$MR + 2 \cdot 1,100 + 1 \cdot 2,418 + 1 \cdot 2,211 + 1 \cdot 1,525 = 8,354.$

Для чистого вещества, вычисленная молекулярная рефракция должна совпадать с экспериментально величиной, рассчитанной по **уравнению Клаузиуса-Масотти**:

$$MR_{\text{экс}} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость жидкости; M – молярная масса ее; d – плотность ее. Измерение диэлектрической проницаемости жидкости очень трудоемкая задача. Учитывая, что по **уравнению Максвелла** $\varepsilon = n^2$, где n – показатель преломления, получаем **уравнение Лоренц-Лорентца**:

$$MR_{\text{экс}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

7) **Показатель преломления** характеризует оптические свойства и равен отношению синуса угла падения света из вакуума к синусу угла преломления луча в данном веществе.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Физический смысл n – во сколько раз скорость света в вакууме выше, чем скорость света в веществе. Показатель преломления зависит от природы вещества, от температуры, от длины волны. Показатель преломления чаще всего измеряют при температуре 20 °С и при $\lambda = 583$ нм (желтой линии спектра): n_D^{20} . Если измерение ведется при другой температуре, то учитывается поправка на температуру. Показатель преломления измеряют на рефрактометре ($n > 1$) с точностью четыре знака после запятой.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает физическая химия? Разделы физической химии.
2. Основные методы физической химии.
3. Значение физической химии в биотехнологии.
4. Кратко охарактеризуйте различные агрегатные состояния вещества с точки зрения соотношения кинетической и потенциальной энергии частиц, расстояния между ними, сохранения веществами формы и объема.
5. Дайте определение понятия «идеальный газ».
6. Параметры состояния идеального газа. Типы переходов идеального газа из одного состояния в другое: изотермический, изобарический, изохорический процессы.
7. Сформулируйте законы Бойля-Мариотта, Шарля, Гей-Люссака, Дальтона.
8. Уравнение состояния идеального газа. Универсальная газовая постоянная R , ее значение и физический смысл.
9. Назовите свойства, отличающие реальный газ от идеального. Напишите уравнение состояния для одного моля реального газа.
10. Какими параметрами характеризуется критическое состояние вещества.
11. 1 м³ газа находится при 0° С. При какой температуре объем газа удвоится, если давление останется неизменным? (*Ответ: 273° С*).
12. Газ находится в баллоне при температуре 288 К и давлении $1,8 \cdot 10^6$ Па. При какой температуре давление газа станет равным $1,55 \cdot 10^6$ Па? Объем баллона считать постоянным. (*Ответ: 248 К*).
13. Газ, имеющий объем 0,01 м³, изотермически расширяется до объема $1,9 \cdot 10^{-3}$ м³. Каково было давление газа, если после расширения оно стало равно $5,3 \cdot 10^4$ Па? (*Ответ: $1,0 \cdot 10^5$ Па*).
14. Вычислите объем, занимаемый 7 г оксида углерода (II) при 7° С и 104 кПа. (*Ответ: 5,6 л*).
15. Объем газа при 23° С и давлении 103,3 кПа равен 250 л. Найти объем газа при: а) нормальных условиях; б) стандартных условиях. (*Ответ: а) 235 л; б) 257 л*).

16. Кристаллические и аморфные вещества. Анизотропия и изотропия.
17. Основные характеристики жидкого состояния вещества: плотность, молярный объем, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, дипольный момент, молекулярная рефракция.
18. Поляризуемость и поляризация молекул. Ориентационная и деформационная (атомная и электронная) поляризация. Связь поляризации молекулы с молекулярной рефракцией.
19. Определение молекулярной рефракции веществ по аддитивной схеме и опытным путем. Уравнения Клаузиуса-Мосотти, Максвелла, Лоренц-Лорентца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. - 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учебное пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 2

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – область физической химии, в которой на основе законов общей термодинамики изучаются тепловые балансы физических и химических процессов в различных условиях, устанавливается возможность и направление течения процесса.

2.1. Термодинамическая система и термодинамические параметры

Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и отделенные видимой или воображаемой поверхностью раздела от окружающей среды. Окружающая среда – это все тела вне системы.

Термодинамические системы состоят из очень большого числа малых частиц, т. е. является макросистемой.

Различают следующие термодинамические системы:

1. *Открытая* (есть обмен с окружающей средой и энергией, и веществом).
Пример: живой организм.

2. *Закрытая* (есть обмен с окружающей средой только энергией). Пример: запаянная ампула.

3. *Изолированная* (нет обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией). Примером системы, приближающейся к изолированной, является закрытый сосуд Дьюара (термос), заполненный смесью воды со льдом.

Система характеризуется некоторыми физическими и химическими свойствами: давлением (P), объемом (V), температурой (T), концентрацией (C) и т. д. Эти свойства называются *параметрами системы*.

Параметры классифицируются на: *независимые* (могут изменяться в некоторых пределах), *зависимые* (принимают единственно возможное значение в данных условиях).

Параметры бывают: *интенсивные* (не зависят от массы вещества и не подчиняются закону аддитивности, например, давление P , температура T); *экстенсивные* (зависят от массы вещества и подчиняются закону аддитивности, например, объем V , концентрация C).

Совокупность параметров, принимающих определенное значение, определяют состояние системы. Параметры связаны между собой уравнением, которое называется *уравнением состояния*: $f(p, V, T) = 0$.

2.2. Термодинамический процесс и термодинамическое равновесие

Под *термодинамическим процессом* понимают всякое изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного параметра состояния.

Термодинамически равновесным называют такое состояние системы, при котором наблюдается тепловое и механическое равновесие с окружающей средой, а также внутреннее фазовое химическое и электрохимическое равновесие. *Тепловое равновесие* означает равенство температуры во всех частях системы и в окружающей среде.

Механическое равновесие означает равенство давления внутри системы и внешнего давления.

Термодинамические процессы классифицируются на: *изотермический* ($T = \text{const}$), *изобарный* ($P = \text{const}$), *изохорный* ($V = \text{const}$), *адиабатический* (нет обмена теплотой между системой и внешней средой, $Q=0$). Термодинамические процессы также бывают: *обратимые и необратимые; равновесные и неравновесные.*

Равновесный процесс – это непрерывный бесконечно медленный ряд равновесных состояний, через которые проходит система в прямом и обратном направлении и при этом совершается максимальная работа.

Процесс, который можно провести в прямом и обратном направлении без изменения не только в системе, но в окружающей среде, называется **обратимым**.

Сравнивая понятия равновесный и обратимый процесс, можно видеть, что эти понятия отражают один и тот же процесс.

Если же в результате протекания процесса в прямом и обратном направлениях в системе останутся какие-либо изменения, то процесс называется **необратимым**. Необратимость не означает, что его нельзя провести в обратном направлении. Необратимый означает лишь то, что это возвращение невозможно при помощи той же работы и теплоты, которые были получены при прямом процессе.

2.3. Функции состояния и функции пути осуществления процесса

Состояние термодинамической системы считается заданным, если указаны ее химический состав, фазовый состав и значение основных (независимых) термодинамических параметров: давления P , объема V , температуры T , массы m или числа молей n вещества, концентраций C_i .

Состояние термодинамической системы может быть охарактеризовано также с помощью термодинамических величин, являющихся функциями основных параметров: внутренней энергии U , энтальпии H , энтропии S , энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца F , теплоемкостей c_p , c_v .

Взаимодействие системы с окружающей средой может осуществляться в форме теплообмена либо в форме работы (либо в двух формах одновременно).

Термодинамические процессы, связанные с теплообменом и совершением работы, всегда сопровождаются изменением термодинамических функций системы. Для одной группы функций эти изменения зависят от пути процесса. Так, теплота Q и механическая работа A не являются свойствами системы. Поэтому о теплоте, как и о работе, можно говорить только в связи с процессом, который совершает система, но не в связи с ее состоянием. Эти характеристики процесса называют **функциями пути (функциями процесса)**. Бесконечно малые изменения функций пути обозначаются δ .

Изменения функций другой группы не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы. Свойства, зависящие только от состояния системы, называют **функциями состояния**. К ним относятся внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F , теплоемкости c_p , c_v . Конечное изменение функции состояния обозначают Δ , а бесконечно малое изменение – d или δ (в частных производных).

2.4. Формулировки первого начала термодинамики

Первое начало термодинамики является законом сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам. Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок, но все они выражают одну и ту же суть: сохранение и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга.

Формулировки I начала термодинамики:

- Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а переходит из одной формы в другую в строго эквивалентном соотношении.
- В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.
- Вечный двигатель (перпетум мобиле) первого рода невозможен, т. е. машины, которая совершала бы работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии из вне.

Аналитическое выражение I закона термодинамики

для закрытой системы: $dU = \delta Q - \delta A$ (дифференциальная форма)

$\Delta U = Q - A$ (интегральная форма);

для изолированной системы: $dU = 0$ (дифференциальная форма)

$\Delta U = 0$ (интегральная форма).

Из первого начала термодинамики следует: для всех термодинамических систем существует функция состояния, называемая внутренней энергией (U), изменение которой при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 равно разности между теплотой (Q), поглощенной системой из окружающей среды, и работой (A), совершенной системой. Для открытых систем, учитывая, что внутренняя энергия – величина экстенсивная и зависит от массы системы, первый закон термодинамики записывается в виде:

$$dU = \delta Q - \delta A + dE_M \quad \text{и} \quad \Delta U = Q - A + E_M,$$

где E_M – энергия, связанная с изменением массы системы.

2.5. Понятия внутренней энергии, работы и теплоты

Полная энергия термодинамической системы складывается из кинетической и потенциальной энергии системы в целом ($E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$) и внутренней энергии (U).

Внутренняя энергия – это энергия ядер, электронов, энергия связей атомов в молекуле, энергия взаимодействия между молекулами, вращательная, поступательная, колебательная энергия частиц и т. д.

Внутренняя энергия – это совокупность потенциальной и кинетической энергий частиц, составляющих систему. Для нее нет нуля отсчета, т. е. нет такого состояния, где $U = 0$.

Работа – это форма передачи энергии путем упорядочного направленного движения частиц.

Теплота – это форма передачи энергии путем неупорядочного хаотического движения частиц.

Теплота и работа не обладают свойствами функции состояния, так как зависят от пути перехода из состояния 1 в состояние 2. Нельзя говорить, что система обладает запасом энергии и тепла, т.к. эти величины зависят от условий перехода, т. е. являются функциями процесса.

В Международной системе единиц (СИ) внутренняя энергия, теплота и работа имеют размерность энергии и выражаются в джоулях (Дж).

2.6. Теплоемкость термодинамической системы

Важнейшим свойством теплоты является теплоемкость. **Теплоемкость** – это количество тепла, которое нужно подвести к единице вещества, чтобы повысить его температуру на 1 градус. Если единицей вещества является 1 г, то это **удельная теплоемкость** ($C_{уд}$), если – 1 моль, то это **молярная теплоемкость** (C).

$C_{уд}$, [Дж/(г·К)]; C , [Дж/(моль·К)]; $C = C_{уд} \cdot M$, M – молярная масса вещества. Различают среднюю и истинную теплоемкости.

$$\text{Средняя теплоемкость } \bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Истинная теплоемкость соответствует бесконечно малому изменению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

В зависимости от условий, при которых производят нагревание, различают теплоемкости при постоянном объеме C_V и при постоянном давлении C_p .

$$C_V = \frac{dU}{dT}; C_p = \frac{dH}{dT}.$$

Функция $H = U + pV$ называется энтальпия. Так как U , p , V – функции состояния, то и H является функцией состояния. Теплоемкость не является функцией состояния, так как зависит от типа процесса.

Изобарная теплоемкость связана с изохорной теплоемкостью формулой Майера: $C_p = C_V + R$. Для идеального газа изобарная теплоемкость больше изохорной теплоемкости на величину R .

Зависимость теплоемкости от температуры изучается экспериментально. Теплоемкость зависит от температуры в широком температурном интервале следующим образом:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{для органических веществ}),$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (\text{для неорганических веществ}).$$

a , b , c , d , c' – табличные величины и зависят от природы веществ.

2.7. Расчет работы, теплоты и изменения внутренней энергии

Выражения для зависимости теплоты, работы и изменения внутренней от параметров p , V , T системы в конечном и начальном состоянии системы в основных процессах с идеальным газом приведены в таблице.

Таблица 2.1.

Процесс	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Работа (A)	Теплота (Q)
Изотермический ($T = const$)	$\Delta U = 0$	$nRT \ln(V_2/V_1)$ $nRT \ln(p_1/p_2)$	$A = Q$
Изобарный ($p = const$)	$\Delta U = A + Q$	$p(V_2 - V_1)$ $nR(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$
Изохорный ($V = const$)	$\Delta U = Q$	0	$nC_V(T_2 - T_1)$

Вопросы для самоконтроля

1. Определение понятия «термодинамическая система». Типы термодинамических систем. Примеры.
2. Параметры состояния зависимые и независимые, интенсивные и экстенсивные.
3. Типы термодинамических процессов (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные).
4. Понятие, примеры и свойства функций состояния и функций процесса.
5. Формулировки первого начала термодинамики. Математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния для закрытой и изолированной систем.
6. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа как формы передачи внутренней энергии.
7. Понятие теплоемкости и какие факторы влияют на ее величину. Каково соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями для идеального газа.
8. Чему равна работа, совершаемая при изотермическом расширении 3,5 кг азота, от 20 м³ до 60 м³ при температуре 298 К? (*Ответ:* 358 кДж).
9. Найдите теплоту, работу и изменение внутренней энергии при изобарическом нагревании 2 кмоль CO₂ от 300 К до 550 К. Изобарная теплоемкость CO₂ равна 37,11 Дж/(моль·К). (*Ответ:* Q = 18555 кДж, A = 4157 кДж, ΔU = 14398 кДж).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия : учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): Учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 3

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые процессы, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения.

3.1. Теплота реакции (тепловой эффект)

Тепловой эффект реакции – эта та теплота, которая выделяется или поглощается в ходе полностью необратимого изобарного (когда совершается только работа расширения) или изохорного (когда никакой работы не совершается) процессов при условии, что температура исходных и конечных веществ одинакова.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Q_V) соответствует изменению внутренней энергии между конечным и начальном состояниями:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

Теплота реакции при постоянном давлении равна изменению энтальпии:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1.$$

Если $Q_p, Q_V > 0$, то реакция эндотермическая (система поглощает теплоту).

Если $Q_p, Q_V < 0$, то реакция экзотермическая (система выделяет теплоту).

$\Delta H > 0$ – реакция эндотермическая; $\Delta H < 0$ – реакция экзотермическая.

Термодинамическая форма записи: $C_{\text{граф}} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$; $\Delta H = -393,5$ кДж.

Термохимическая форма записи: $C_{\text{граф}} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 393,5$ кДж.

3.2. Соотношение между Q_p и Q_V для реакции между идеальными газами

Рассмотрим реакцию $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Если реакция идет при постоянном давлении p и если V_2 и V_1 – соответственно объемы конечного и начального состояний, то

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + p(V_2 - V_1); \Delta H = Q_p; \Delta U = Q_V \Rightarrow Q_p = Q_V + p\Delta V$$

Так как реакция осуществляется между идеальными газами, то

$$pV_2 = (c + d)RT \text{ и } pV_1 = (a + b)RT,$$

откуда $Q_p = Q_V + [(c + d) - (a + b)]RT = Q_V + \Delta nRT$, где Δn – изменение числа молей газообразных конечных и исходных веществ реакции.

Для жидких и твердых веществ: $\Delta V = 0 \Rightarrow Q_p \approx Q_V$

3.3. Закон Гесса

Основой термохимии является **закон Гесса (1840 г.)**: Если из одних и тех же исходных веществ можно получить одни и те же конечные вещества, но разными путями, то суммарный тепловой эффект по одному пути будет равен суммарному тепловому эффекту по другому пути.

Закон Гесса обязателен только для процессов, протекающих при постоянном объеме или давлении. Аналитическое выражение закона Гесса:

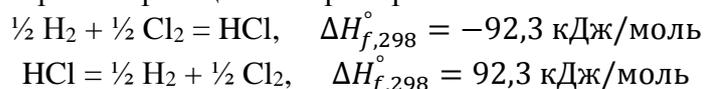
$$\Delta H_{x.p.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{кон}) - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{исх})$$

где $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ - стандартная теплота образования вещества; V_i, V_j - стехиометрические коэффициенты. Таким образом, тепловой эффект реакции равен разности сумм стандартных теплот образования конечных и исходных веществ.

Стандартной теплотой образования вещества называется теплота, выделяемая или поглощаемая при образовании 1 моль вещества из простых веществ или элементов при стандартных условиях ($t = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 1$ атм). Теплоты образования простых веществ равны нулю. Значения стандартных теплот образования находятся в справочниках.

3.4. Следствия из закона Гесса

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции. Например:



2. Если совершаются две реакции, приводящие из различных исходных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

3. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых исходных состояний к различным конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

4. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных веществ.

$$\Delta H_{x.p.}^{\circ} = \sum_{i=1}^N v_i \cdot \Delta H_{\text{сгор}(исх)}^{\circ} - \sum v_j \cdot \Delta H_{\text{сгор}(кон)}^{\circ}$$

где v_i, v_j - стехиометрические коэффициенты; $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$ - стандартные теплоты сгорания.

Стандартной теплотой сгорания вещества – называется тепловой эффект окисления кислородом 1 моль вещества с образованием высших оксидов и воды при стандартных условиях. Теплоты сгорания высших оксидов принимают равными нулю.

3.5. Значение закона Гесса

Практическое значение закона Гесса прежде всего состоит в том, с его помощью можно вычислить неизвестный тепловой эффект реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других реакций, изученных термодинамически:

- Когда химический процесс сопровождается побочными химическими процессами.
- Если химический процесс протекает медленно (даже невозможно подобрать катализатор).
- Если нет физической возможности провести химический процесс.

3.6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа

Вторым законом термодинамики является **закон Кирхгофа**, показывающий зависимость теплового эффекта от температуры.

При постоянном давлении можно записать:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1; \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p = C_{p2} - C_{p1}$$

где C_p – теплоемкость веществ при постоянном давлении, Индексы 1 и 2 относятся к совокупности начальных и конечных участников реакции при постоянной температуре.

$$C_{p2} - C_{p1} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{p(\text{кон})} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot C_{p(\text{исх})} = \Delta C_p$$

Следовательно, $\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$.

Это уравнение представляет собой дифференциальную форму закона Кирхгофа, из которого следует, что изменение теплового эффекта от температуры определяется изменением теплоемкости в ходе процесса.

Проанализируем уравнения Кирхгофа.

- 1). $\Delta C_p = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0 \Rightarrow \Delta H$ - не зависит от температуры.
- 2). $\Delta C_p > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p > 0 \Rightarrow \Delta H$ увеличивается с увеличением температуры.
- 3). $\Delta C_p < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p < 0 \Rightarrow \Delta H$ уменьшается с увеличением температуры.

Для определения абсолютного значения теплового эффекта процесса при температуре T используют интегральную форму закона Кирхгофа ($\Delta C_p = const$):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T - 298)$$

Возможность определения теплового эффекта химической реакции при заданной температуре только расчетным путем имеет большое значение. Экспериментальное определение тепловых эффектов при повышенных температурах часто сопряжено с большими трудностями, чем измерение в тех же условиях теплоемкостей.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите определение понятия тепловой эффект процесса.
2. Тепловые эффекты реакции при постоянном объеме и давлении и связь между ними.
3. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
4. Что называется стандартной теплотой образования и сгорания?
5. Какие факторы влияют на величину теплового эффекта? Приведите выражения закона Кирхгофа в дифференциальной и интегральной форме.
6. Какой знак имеет изменение энтальпии в следующих процессах: а) сгорания водорода, конденсация водяного пара, испарение ацетона, разложение молекулярного водорода на атомарный?
7. Рассчитайте (в Дж) разность тепловых эффектов реакции $\text{CH}_3\text{CHO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}$, протекающей при температуре 298 К при постоянном давлении и постоянном объеме. (Ответ: $Q_p - Q_v = -4955$ Дж).
8. Определить тепловой эффект реакции этерификации щавелевой кислоты метиловым спиртом, протекающей по уравнению:

$(\text{COOH})_2(\text{кр}) + 2\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) \rightleftharpoons (\text{COOCH}_3)_2(\text{ж}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если мольные теплоты сгорания при $p = \text{const}$: $\Delta H_{\text{сг}}^\circ (\text{COOH})_2(\text{кр}) = -251,46 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{сг}}^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) = -726,55 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{сг}}^\circ (\text{COOCH}_3)_2(\text{ж}) = -167,78 \text{ кДж/моль}$. (Ответ: -1536,78 кДж).

9. Определить тепловой эффект реакции образования бензола из ацетилена по уравнению $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ при 348 К, зная, что при 290 К тепловой эффект равен -547,27 кДж/моль, а средние мольные изобарные теплоемкости ацетилена и бензола в этом интервале температур соответственно равны $C_{p(\text{ац.})} = 43,64 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$, $C_{p(\text{бенз.})} = 133,89 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$. (Ответ: -547,1 кДж).

10. Рассчитайте тепловой эффект ($\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ$) следующей химической реакции: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{HCl} + \text{O}_2$, если стандартные теплоты образования: $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,81 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{HCl}) = -92,31 \text{ кДж/моль}$ (Ответ: 114,38 кДж).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И., Кузнецов, И.А.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия : учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): Учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии : Учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб. : Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 4

ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

I закон термодинамики устанавливает эквивалентность при превращении различных форм энергии из одного вида в другой, но не дает никаких указаний о возможности и направлении процессов, при которых могут происходить те или иные превращения энергии. II закон термодинамики уже решает вопрос о возможности или невозможности тех или иных процессов, о направлении процессов и их пределе.

4.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Самопроизвольным (положительным) называется процесс, который может проходить сам собой без соединения его с другим. В результате протекания такого процесса получают работу.

Несамопроизвольным (отрицательным) называется процесс, который сам собой не идет. Чтобы заставить идти отрицательный процесс, необходимо соединить (компенсировать) его положительным процессом.

Критерии самопроизвольного течения процесса.

А). *Метод факторов интенсивности.*

Самопроизвольное протекание процесса возможно только в направлении выравнивания значений интенсивных параметров во всех точках системы. Достижение равного значения этого параметра указывает на достижение равновесия. Этот метод применим для неоднородной системы.

В). *Метод термодинамических функций.*

Является более общим и применим для любых систем. Самопроизвольный процесс может протекать лишь в направлении достижения некоторой термодинамической функцией экстремального значения. При достижении равновесия значение этой функции максимально или минимально.

4.2. Формулировки второго начала термодинамики

Существуют многочисленные формулировки второго начала, которые как можно показать, эквивалентны друг другу. Приведем некоторые из них.

1. *Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть отрицательный процесс.*

2. *Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).*

3. *Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может быть источником работы (Томсон).*

4. *Невозможно построить такую машину (вечный двигатель второго рода), работающую циклами, работа, которой производилась бы только за счет охлаждения теплового источника без каких-либо изменений в других телах (Планк).*

Аналитическим выражением II начала термодинамики: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Знак равенства – для равновесных обратимых процессов, а неравенство – для необратимых (самопроизвольных) процессов.

Выражение второго начала термодинамики можно объединить с первым началом термодинамики $dU = \delta Q - \delta A$ и получить объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики: $dU \leq TdS - pdV$.

4.3. Свойства энтропии

1. Энтропия является функцией состояния.
2. Энтропия есть мера связанной энергии (которая рассеивается в виде тепла и не превращается в работу).
3. Энтропия является мерой хаоса в системе. Чем больше хаос, тем энтропия больше:

$$S_{\text{тв. сост.}} < S_{\text{жид. сост.}} < S_{\text{реал. газ}} < S_{\text{идеал. газ}}$$
4. Энтропия является мерой направленности процесса в изолированной системе или для адиабатических процессов $\delta Q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$. Следовательно,
 - для самопроизвольных процессов: $dS > 0$;
 - для равновесных процессов: $dS = 0$;
 - для несамопроизвольных процессов: $dS < 0$.

4.4. Статистическое толкование энтропии и II начала термодинамики

Увеличение энтропии всегда сопровождается ростом хаотического молекулярного состояния системы. Более хаотичное состояние может осуществляться большим числом способов. Его можно считать более вероятным. Параметры состояния системы определяют макросостояние системы, а положение частиц системы в данный момент времени – это микросостояние. Число микросостояний соответствующих макросостоянию называется термодинамической вероятностью (W), т. е. число микросостояний, которым может быть достигнуто макросостояние.

По уравнению Больцмана: $S = \frac{R}{N_A} \ln W = k_B \ln W$,

где $k_B = 1,88 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Таким образом, энтропия является статистической функцией. И все термодинамические функции, связанные с энтропией, являются статистическими, т. е. показывают наиболее вероятное состояние или более вероятный переход.

4.5. Третье начало термодинамики (постулат Планка)

В 1906 г. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций вблизи абсолютного нуля (0 К) пренебрежимо мало: $dS_{T=0} = 0$.

В 1912 г. Планк высказал экспериментально недоказуемое утверждение (постулат). Постулат Планка называют третьем началом термодинамики, который формулируется следующим образом: *Энтропия идеально построенного кристалла индивидуального вещества при абсолютном нуле равняется нулю.*

$$S_{T=0} = 0$$

Из уравнения Больцмана $S = k_B \ln W$ видно, $S = 0$ при условии, когда термодинамическая вероятность равна 1 ($W = 1$), т.е. такое состояние только одно.

Постулат Планка позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии вещества в любом агрегатном состоянии, так как устанавливает начало отсчета энтропии:

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = S_T - \text{абсолютное значение энтропии}$$

4.6. Расчет изменения энтропии при различных процессах

Вычисление изменения энтропии проводится по соотношению:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q_{обр}}{T}$$

- При фазовых переходах: $\Delta S = \frac{n\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}$.
- При химических превращениях: $\Delta S_{х.п.} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_{i(кон)} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot S_{j(исх)}$.
- При нагревании вещества: $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$; $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- При изотермическом расширении газа: $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$.

Пример. Вычислим изменение энтропии при нагревании 1 моль вещества в температурном интервале от T_1 до T_2 .

Выделим основные этапы процесса:

- 1 – нагревание твердого вещества от T_1 до $T_{пл}$;
- 2 – фазовый переход твердого вещества в жидкое состояние;
- 3 – нагревание жидкого вещества от $T_{пл}$ до $T_{кип}$;
- 4 – фазовый переход жидкого вещества в газообразное состояние;
- 5 – нагревание газообразного вещества от $T_{кип}$ до T_2 .

Тогда изменение энтропии вычисляется следующим образом:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = C_{p(тв)} \ln \frac{T_{пл}}{T_1} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + C_{p(жид)} \ln \frac{T_{кип}}{T_{пл}} + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + C_{p(газ)} \ln \frac{T_2}{T_{кип}}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы называются самопроизвольными и несамопроизвольными?
2. Какими методами оцениваются критерии самопроизвольного течения процесса?
3. Каков смысл и значение второго закона термодинамики. Приведите формулировки и аналитическое выражение этого закона.
4. Свойства энтропии. В каком соотношении находятся молярные энтропии вещества в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком, твердом?
5. В изолированной системе самопроизвольно протекает химическая реакция с образованием некоторого количества конечного продукта. Как изменяется энтропия такой системы?
6. К какому значению стремится энтропия идеального кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?
7. В результате расширения 20 кг гелия при температуре 298 К объем газа увеличился в 1000 раз. Рассчитайте изменение энтропии. (Ответ: 574,3 кДж/К).

8. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 8 кг метана от 300 К до 500 К при постоянном давлении. Изобарная теплоемкость метана равна 37,51 Дж/(моль·К). (Ответ: 9,58 кДж/К).

9. Определить изменение энтропии при плавлении 1 моль льда ($\Delta H_{\text{пл}} = 6009,4$ Дж/моль; $T = 273$ К = const). (Ответ: 22 Дж/К).

10. Зная абсолютные энтропии С, Н₂, О₂ и этанола ($S^\circ \text{C(графит)} = 5,69$ Дж/моль·К; $S^\circ \text{H}_2(\text{г}) = 130,58$ Дж/моль·К; $S^\circ \text{O}_2(\text{г}) = 205,02$ Дж/моль·К; $S^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) = 160,67$ Дж/моль·К), определить стандартное изменение энтропии при образовании этанола согласно уравнению $2\text{C}_{(\text{графит})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$. (Ответ: -344,96 Дж/моль·К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.

2. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.

3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.

4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

5.1. Термодинамические функции

Задачей II начала термодинамики является определение возможности направления и предела протекания самопроизвольного процесса. Эти вопросы решаются с помощью термодинамических (характеристических) функций.

Характеристические (термодинамические) функции – это такие функции, с помощью которых или их производных можно определить состояние системы, т. е. возможен ли в ней самопроизвольный процесс, и определить параметр состояния системы.

Таких функций пять. Каждая из них определяет состояние системы при определенных условиях протекания процесса. Это: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), свободная энергия Гельмгольца (F), свободная энергия Гиббса (G). Эти функции связаны между собой:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS + U + pV - TS = F + pV.$$

Чтобы определить направление процесса нужно знать изменение функций в процессе dH , dU , dS , dF , dG .

Рассмотрим **свободную энергию Гельмгольца F** .

$$dF \leq -SdT - pdV \Rightarrow F = f(T, V).$$

V и T – естественные переменные F . Если $V, T = const$, то изохорно-изотермический процесс и тогда $dF \leq 0$. При самопроизвольном процессе: $dF < 0$; при несамопроизвольном: $dF > 0$; при равновесии: $dF = 0$.

Рассмотрим физический смысл F .

$$F = U - TS \Rightarrow U = F + TS.$$

Внутренняя энергия состоит из двух частей: TS – это теплота и характеризует ту часть внутренней энергии, которой в виде теплоты система обменивается с окружающей средой. Эту часть энергии нельзя превратить в работу. Это связанная энергия. Следовательно, F – свободная энергия Гельмгольца, это та максимальная часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу.

Рассмотрим **свободную энергию Гиббса G** .

$$dG \leq -SdT + Vdp \Rightarrow G = f(T, p).$$

T, p – естественные переменные G . Если $P, T = const$, то изобарно-изотермический процесс и тогда $dG \leq 0$. При самопроизвольном процессе: $dG < 0$; при несамопроизвольном: $dG > 0$; при равновесии: $dG = 0$.

Рассмотрим физический смысл G .

$G = U - TS + pV \Rightarrow U = G - pV + TS$. TS – теплота; $(G - pV)$ – максимальная внутренняя энергия, которая может быть превращена в работу; pV – не является полезной работой. Следовательно, G – максимально полезная работа или максимально свободная энергия Гиббса.

Так как процесс чаще всего можно провести при постоянных P, V, T , то функции F и G являются критерием направленности процессов в закрытых термодинамических

системах. Их также называют изохорно-изотермический потенциал (F) и изобарно-изотермический потенциал (G).

Изменение свободной энергии Гиббса можно вычислить двумя способами:

1) используя формулу: $\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$, предварительно определив тепловой эффект реакции ΔH_{298}° и изменение энтропии ΔS_{298}° ;

2) по стандартным изобарным потенциалам образования вещества (ΔG_{298}°):

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta G_{298(\kappa o n)}^{\circ} - \sum_{j=1}^N \nu_j \cdot \Delta G_{298(u c x)}^{\circ}$$

5.2. Термодинамические свойства газов и газовых смесей

В условиях равновесия: $dG = -SdT + Vdp$. При $T = const$ $dT = 0$ и $dG = Vdp$

$$\int_1^2 dG = G_2 - G_1 = \int_1^2 Vdp = RT \int_1^2 \frac{dp}{p}; \quad G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Пусть $G_1 = G^{\circ}$ $p_1 = 1$ атм (начальные условия). Тогда

$$G_2 - G^{\circ} = nRT \ln p_2 \Rightarrow G = G^{\circ} + nRT \ln p$$

G° - свободная энергия 1 моль газа в стандартных условиях при температуре T . G - свободная энергия n моль идеального газа при температуре T и давлении p .

Для одного моля вещества при $T = const$ $dG = Vdp$ и, следовательно, $d\mu = Vd$. Тогда: $\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p$, где μ - химический потенциал идеального газа при давлении p ; μ° - стандартный (при $p^{\circ} = 1$ атм) химический потенциал газа. Значение стандартного химического потенциала зависит только от природы газа и температуры.

Для химического потенциала компонента i идеальной газовой смеси получим:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i,$$

где μ_i° - химический потенциал компонента i в стандартном состоянии; p_i - парциальное давление компонента i идеальной газовой смеси.

5.3. Химический потенциал и общие условия равновесия систем

Для открытых систем, когда равновесные процессы, протекающие в системе, сопровождаются изменением массы веществ:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dH = NdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i.$$

где $\sum \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_n dn_n$ и dn_i - изменение массы i -го компонента; μ_i - его химический потенциал.

Для того, чтобы выразить μ_i найдем частную производную:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S,V,n_j \neq 1} \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S,P,n \neq 1} \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T,V,n \neq 1} \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n \neq 1}$$

μ_1 - частная производная термодинамической функции по массе 1-го компонента при постоянстве естественных переменных этой функции и массы всех остальных компонентов. Чаще всего процесс ведут при постоянных p и T , то в расчете используют подчеркнутую формулу.

Так как при самопроизвольном процессе $dG < 0$, то и $\mu_i < 0$. В самопроизвольном процессе химический потенциал уменьшается, т. е. компонент может переходить из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие функции называются характеристическими? Дайте определение и приведите примеры.
2. Критерием направленности каких процессов, протекающих в закрытых системах, являются изобарно-изотермический потенциал и изохорно-изотермический потенциал? Каковы знаки ΔG и ΔF в условиях протекания самопроизвольного процесса?
3. Как изменяется химический потенциал компонента при самопроизвольном процессе?
4. Для некоторой реакции $\Delta H^\circ = 100$ кДж/моль, а $\Delta S^\circ = 40$ Дж/(моль·К). При какой температуре установится равновесие, если ΔH° и ΔS° от температуры не зависят? (Ответ: 2500 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 6

ТЕРМОДИНАМИКА ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

6.1. Термодинамическое описание стационарного состояния биотехнологических систем

В традиционном, классическом, понимании *биотехнология* - это наука о методах и технологиях производства различных ценных веществ и продуктов с использованием природных биологических объектов (микроорганизмов, растительных и животных клеток), частей клеток (клеточных мембран, рибосом, митохондрий, хлоропластов) и процессов.

Биотехнологическая система – совокупность взаимосвязанных и взаимозависимых биологических и технических систем или объектов.

Состояние живых организмов в любой момент времени (динамическое состояние) характерно тем, что элементы системы постоянно разрушаются и строятся заново. Этот процесс носит название биологического обновления. Для обновления элементов в живых системах требуется постоянный приток извне веществ и энергии, а также вывод во внешнюю среду тепла и продуктов распада. Это означает, что биологические системы обязательно должны быть открытыми системами. Благодаря этому в них создается и поддерживается химическое и физическое неравновесие. Именно на этом неравновесии основана работоспособность живой системы, направленная на поддержание высокой упорядоченности своей структуры (а, значит, на сохранение жизни) и осуществление различных жизненных функций. Кроме того, живая система, благодаря своей открытости, достигает *стационарности, т.е. постоянства своего неравновесного состояния*.

В изолированной системе, находящейся в неравновесном состоянии, происходят необратимые процессы, которые стремятся привести систему в равновесное состояние. Переход живой системы в такое состояние означает для нее смерть.

Таким образом, открытость – одно из важнейших свойств живых систем.

Весьма важным является вопрос применимости законов термодинамики к живым системам.

Согласно I закона термодинамики изменение внутренней энергии системы происходит за счет тепла, полученного системой, и работы внешних сил, совершенной над системой: $dU = Q - A$.

Для адиабатически изолированных ($Q = 0$, то есть обмена теплом с внешней средой не происходит) и для замкнутых ($A = 0$, то есть внешние силы отсутствуют) систем $dU = 0$. Последнее утверждение является законом сохранения энергии: при всех изменениях, происходящих в адиабатически изолированных и замкнутых системах, полная энергия системы остается постоянной.

Если рассматривать термодинамическую систему, состоящую только из живой системы, закон сохранения энергии неприменим, так как живая система является открытой. Для термодинамической системы, включающий в себя живую систему и среду, закон сохранения энергии выполняется. Действительно, как показали опыты, общее количество энергии, которое получает организм за некоторый промежуток времени, вновь обнаруживается впоследствии в виде: выделяемого тепла; совершаемой внешней работе или выделяемых веществ; теплоты сгорания веществ, синтезированных за этот промежуток времени, за счет энергии, поступившей извне.

6.2. Энергия Гиббса в реальных биохимических системах. Теоремы Пригожина

Запас свободной энергии открытой системы может, как расти, так и убывать – всё зависит от того, что будет преобладать: приток свободной энергии из окружающей среды или убыль свободной энергии в результате совершения работы и процессов диссипации энергии (перехода части энергии упорядоченного процесса в энергию неупорядоченного процесса). В частности, свободная энергия организма может и не изменяться, если названные процессы сбалансированы. Это обстоятельство долгое время смущало учёных; многие даже утверждали, что 2 закон термодинамики нельзя применять к живым организмам.

Все эти недоразумения были окончательно выяснены только во второй половине XX века, когда проблема была рассмотрена выдающимся биофизиком, лауреатом Нобелевской премии И.Р.Пригожиным. Подход Пригожина сводится к следующему: *для открытых систем надо различать два вида процессов: процессы **внутри системы** и процессы **обмена с окружающей средой**.*

Поэтому изменение любой величины, характеризующей систему, надо представлять, как сумму двух частей: 1) изменение за счёт процессов внутри системы и 2) изменение за счёт процессов обмена с окружающей средой.

Например, для свободной энергии:

$$dG = dG_i + dG_e$$

где dG – общее изменение свободной энергии, dG_i - изменение за счёт процессов внутри системы, dG_e - изменение за счёт обмена веществом и энергией с окружающей средой. Все процессы внутри системы идут с диссипацией свободной энергии, поэтому изменение свободной энергии за счёт процессов внутри системы всегда отрицательно ($dG_i < 0$). Что же касается члена dG_e , то он может иметь любой знак. Часто система получает извне поток свободной энергии, то есть $dG_e > 0$, но вполне возможны и случаи, когда система отдаёт свободную энергию другим телам; тогда $dG_e < 0$. Поэтому общее изменение свободной энергии открытой системы может иметь любой знак (или равняться нулю); это никак не противоречит второму началу термодинамики.

Для открытых термодинамических систем изменение энтропии равно:

$$dS = dS_i + dS_e,$$

где dS_i – изменение энтропии в ходе процессов, происходящих в самой живой системе; dS_e – изменение энтропии при обмене веществом и энергией с окружающей средой.

Согласно второму закону термодинамики dS_i может быть только положительной или в предельном случае (обратимые процессы) равна нулю. Величина dS_e может быть положительной ($dS_e > 0$, система получает энтропию) и отрицательной ($dS_e < 0$, система отдаёт энтропию). При этом суммарное изменение энтропии может быть и отрицательным. При $dS_e < 0$ и $|dS_e| > |dS_i|$:

$$dS = dS_i + dS_e < 0,$$

что означает увеличение упорядоченности в случае, когда систему покидает больше энтропии, чем возникает ее в ходе необратимых процессов.

Рассмотрим производную энтропии по времени $\frac{dS}{dt}$, которую называют скоростью изменения или производством энтропии. Из выражения dS следует, что производство энтропии открытой системы равно:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt}.$$

Для стационарного состояния, когда неравновесность во времени не изменяется, производство энтропии должно равняться нулю:

$$\frac{dS}{dt} = 0.$$

Это означает, что

$$\frac{dS_i}{dt} = -\frac{dS_e}{dt},$$

то есть энтропия, возникающая в ходе процессов, происходящих внутри системы (dS_i), должна полностью переходить во внешнюю среду.

Теорема Пригожина: если термодинамическую открытую систему при неизменных во времени условиях предоставить самой себе, то прирост энтропии $\frac{dS_i}{dt}$ будет уменьшаться до тех пор, пока система не достигнет стационарного состояния динамического равновесия; в этом состоянии прирост энтропии будет минимальным, то есть:

$$\frac{dS_i}{dt} = \min.$$

Таким образом, для *открытой системы в стационарном состоянии производство энтропии минимально.*

Для живых систем это означает, что в течение жизни живой системы ее элементы постоянно подвергаются распаду. Энтропия этих процессов положительна (возникает неупорядоченность). Для компенсации распада (компенсации неупорядоченности) должна совершаться внутренняя работа в форме процессов синтеза элементов взамен распавшихся. А это означает, что внутренняя работа является процессом с отрицательной энтропией (такие процессы называются *негэнтропийными*, а отрицательную энтропию – *негэнтропией*).

Негэнтропийный процесс противодействует увеличению энтропии системы, которое связано с процессом распада и создает упорядоченность.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается особенность применения второго закона термодинамики к биологическим системам?
2. В чем суть теоремы Пригожина для открытых термодинамических систем при неизменных условиях?
3. Для некоторой реакции $\Delta H^\circ = 100$ кДж/моль, а $\Delta S^\circ = 40$ Дж/(моль·К). При какой температуре установится равновесие, если ΔH° и ΔS° от температуры не зависят? (*Ответ: 2500 К*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.

Лекция 7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

7.1. Основные понятия фазовых равновесий

Фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, имеющих одинаковые химические и физические свойства и отделенные видимой поверхностью раздела. Фаза может быть выделена из системы механическим путем.

Переход вещества из одной фазы в другую без изменения его химического состава называется **фазовым переходом**.

Фазовым равновесием называется такое состояние системы когда при каких-либо постоянных параметрах состояния бесконечно долго могут сосуществовать в равновесии несколько различных фаз.

Компонентом системы называется химически однородная часть системы, которая может быть выделена из нее и существовать самостоятельно.

Число степеней свободы гетерогенной системы называется число параметров, которое можно менять, не нарушая состояние равновесия, т.е. не меняя число и природы фаз.

Термодинамическое правило фаз Гиббса: для системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, число степеней свободы (C) равняется числу компонентов (K) плюс два, минус число фаз (Φ):

$$C = K + 2 - \Phi$$

2 – это число независимых параметров (P, T).

Если давление в системе не может меняться самопроизвольно; если в системе присутствует только конденсированные фазы (тв., ж.), то давление над ними не изменяет внешнее давление и $P = const$, тогда $C = K + 1 - \Phi$.

По этой формуле обычно определяют число фаз, находящихся в равновесии. Максимальное число фаз наблюдается в том случае, если $C = 0$. Тогда $\Phi = K + 2$ ($K = 1, \Phi = 3$; $K = 2, \Phi = 4$ и т.п.). Если $C \neq 0$, то $\Phi < K + 2$.

Термодинамические системы классифицируются:

- по числу фаз (однофазные, двухфазные и т.д.)
- по числу компонентов (однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и многокомпонентные)
- по числу степеней свободы ($C = 0$ инвариантные, $C = 1$ моновариантные, $C = 2$ бивариантные, $C = 3$ тривариантные)
- по агрегатному состоянию (газовые и конденсированные)
- по дисперсности (гомогенные и гетерогенные).

7.2. Равновесие в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния воды

Состояние вещества в однокомпонентной системе определяется тремя параметрами: P, V, T ; независимыми являются 2 параметра.

Диаграммы однокомпонентных систем можно изобразить на плоскости как проекцию объема на координатную плоскость P, T .

При температурах близких к комнатной вода может существовать в трех агрегатных состояниях (лед, жидкость, пар). Возможно взаимные переходы. Диаграмма разбита на три поля тремя линиями. Каждое поле отвечает существованию одной фазы.

Область АОВ соответствует однофазной системе (тв.)

Область ВОС соответствует однофазной системе (ж.)

Область АОС соответствует однофазной системе (пар)

Кривая ВО – кривая равновесия 2 фаз тв – ж и т.д.

Фазовым переходом I рода называются переходы, происходящие при постоянстве T и P и сопровождающиеся скачкообразным изменением энтропии и объема.

Подсчитаем число степеней свободы. Возьмем т.1 в любом поле, принадлежащем одной фазе.

$$C = K + 2 - \Phi \quad C = 1 + 2 - 1 = 2$$

В т.1 можно одновременно менять и T , и P , не меняя числа фаз, т.е. не выходя за пределы поля.

Возьмем т.2 на кривых, соответствующих равновесию двух фаз

$$C = K + 2 - \Phi \quad C = 1 + 2 - 2 = 1$$

Находясь на кривой можно менять либо P , либо T , не меняя равновесия (числа фаз).

Точка О – тройная точка (три фазы в равновесии)

$$C = 1 + 2 - 3 = 0$$

Три фазы могут находиться в равновесии при единственно возможных условиях: $T = 0,0076 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 4,579 \text{ мм.рт.ст.}$

7.3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Ход кривых АО, ВО и СО на диаграмме состояния описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона, показывающим зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.} (V_2 - V_1)}$$

$\Delta H_{\phi.n.}$ – мольная теплота фазового перехода

$T_{\phi.n.}$ – температура фазового перехода

V_2 и V_1 – мольные объемы вещества в конечном и начальном состояниях.

Проанализируем это уравнение.

1. Плавление (кривая ОВ), $\Delta H_{\phi.n.} > 0$

1) $V_2 - V_1 = V_{жс} - V_{мс} > 0$

$\frac{dP}{dT} > 0$, т.е. при повышении давления температура возрастает;

2) $V_{жс} - V_{мс} < 0$ (вода, висмут)

$\frac{dP}{dT} < 0$, т.е. при повышении давления температура уменьшается.

2. Испарение, возгонка, $\Delta H_{возг.} > 0, \Delta H_{исп.} > 0$

$V_2 - V_1 = V_{нар} - V_{мс}$ (возг.) > 0 ; $V_{нар} - V_{жс}$ (исп.) > 0 , то

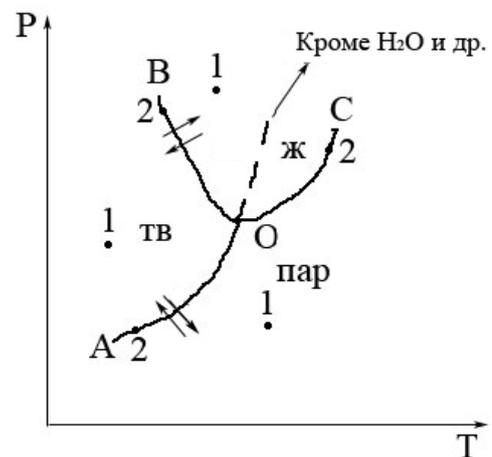


Рис. 7.1. Диаграмма состояния воды

$\frac{dp}{dT} > 0$, т.е. при повышении давления температура возрастает.

$V_{\text{пара}} \gg V_{\text{жс}}(V_{\text{мс}})$, то в уравнении Клаузиуса-Клапейрона объемом конденсированных фаз можно пренебречь. Тогда получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot V_{\text{пара}}}$$

Если газ предполагается идеальным, то для 1 моль чистого вещества

$$V_{\text{газ}} = \frac{RT}{p}$$
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{T \cdot RT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2}$$

Разделим переменные и проинтегрируем при условии, что теплота возгонки или испарения равна const в широком температурном интервале

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

Полученное уравнение является уравнением Клаузиуса-Клапейрона в интегральном виде.

Вопросы для самоконтроля

1. Основные понятия теории фазовых равновесий: фаза, фазовый переход, фазовое равновесие, компонент, степень свободы.
2. Какое общее термодинамическое условие фазового равновесия?
3. Правило фаз Гиббса, его применение к фазовым равновесиям в одно- и двухкомпонентных системах.
4. Укажите максимальное число фаз однокомпонентной системы, которые могут одновременно находиться в состоянии термодинамического равновесия.
5. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Анализ всех областей, кривых и точек на диаграмме с точки зрения правила фаз Гиббса. Тройная точка воды.
6. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона и его значение.
7. Давление пара над серной кислотой при температуре 451 К равно 666 Па, а при температуре 484,5 К – 2666 Па. Определите теплоту парообразования серной кислоты, считая ее постоянной в указанном интервале температур. (*Ответ: 75,2 кДж/моль*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков. В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.

Лекция 8

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ. ЗАКОНЫ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТИ. ВЗАИМНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

8.1. Классификация растворов

Раствором называется термодинамически устойчивая гомогенная система, состав которой может меняться непрерывно в некоторых пределах, определяемых растворимостью компонентов. **Растворимостью компонента** называется концентрация насыщенного раствора этого компонента.

Растворы можно различать по агрегатному состоянию – газообразные (газовые смеси, например, воздух), жидкие и твердые (сплавы). С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Поэтому деление компонентов на растворитель и растворенное вещество принципиального значения не имеет. Растворителем обычно является тот компонент, который в растворе преобладает, но в случае если газ или твердое тело растворимы в жидкости, то растворитель – жидкость.

Образование раствора из компонентов – процесс самопроизвольный. Процесс растворения как самопроизвольный процесс, протекающий в открытой системе при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Процесс растворения будет протекать до тех пор, пока в системе не установится равновесие ($\Delta G = 0$). При равновесии химический потенциал индивидуального компонента и его химический потенциал в растворе равны.

8. 2. Способы выражения концентрации растворов

Свойства растворов существенно зависят от его состава. Поэтому важной характеристикой раствора является концентрация его компонентов.

1. *Массовая доля* (W_i) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \text{ или } W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\%$$

2. *Мольная доля* (X_i) – отношение числа молей n_i компонента к общему числу молей раствора:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

3. *Молярная концентрация* (C_M) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m}{V \cdot M}, \text{ моль/л,}$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

4. *Моляльная концентрация* (C_m) – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_{\text{г-ва}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M_{\text{г-ва}}}, \text{ моль/1000 г р-ля}$$

8.3. Законы растворимости газов в жидкости

Закон Генри(1803) выражает зависимость растворимости газов от давления: *Растворимость газов в жидкости прямопропорциональна парциальному давлению газа.*

$$g_i = k_i p_i,$$

где k -константа Генри, зависящая от природы вещества, и является мерой растворимости газа в жидкости.

Под растворимостью газов понимают количество газа, способного раствориться в единице объема жидкости при данной температуре и давлении. Следовательно, растворимость измеряется в тех же единицах, что и концентрация: г/л, моль/л.

Зависимость растворимости газа от температуры описывается уравнением:

$$\frac{d \ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{раст}}}{RT^2},$$

где $\Delta H_{\text{раст}}$ – теплота растворения, X – растворимость газа.

В основном с увеличением температуры растворимость газа в жидкости уменьшается.

Растворимость газов в присутствии третьего компонента, особенно электролита, уменьшается. Это явление называется “высаливанием”. И.М. Сеченов (1894) установил следующую зависимость:

$$\lg \frac{X}{X_0} = -k C_{\text{соли}},$$

где X_0 – растворимость в чистом растворителе; X – растворимость газа в растворе с концентрацией C ; k – константа Сеченова, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

8.4. Растворимость твердых веществ в жидкости

На растворимость твердых веществ в жидкостях влияют главным образом природа растворенного вещества, природа растворителя, температура.

Процесс растворения твердых веществ в жидкости можно разделить на две стадии: плавление твердого вещества и смешение двух жидкостей. При образовании идеального раствора ($\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$) теплота растворения равна теплоте плавления и имеет положительный знак.

$$\frac{d \ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} > 0$$

Согласно полученному уравнению Шредера с увеличением температуры идеальная растворимость твердого вещества возрастает и зависит от природы только растворимого вещества, но не зависит от природы растворителя.

8.5. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкостей, составляющих систему, различают:

- нерастворимые друг в друге жидкости (ртуть и вода, бензин и вода);

- ограниченно растворимые друг в друге жидкости (вода и анилин, вода и фенол);
- неограниченно растворимые жидкости, образующие однородный раствор (вода и этиловый спирт, вода и уксусная эссенция).

Рассмотрим системы с ограниченной растворимостью двух жидкостей. Диаграммы состояния таких систем представлены на рис. 8.1.

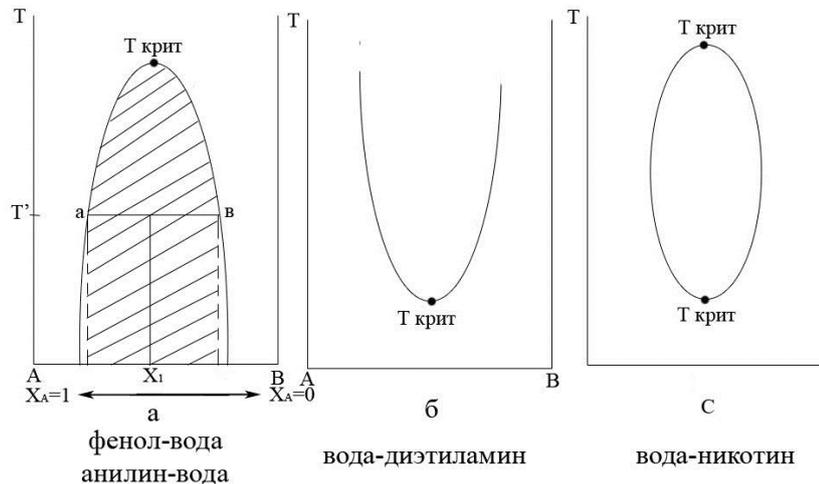


Рис. 8.1 Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью жидкостей:
 а – с верхней критической точкой; б – с нижней критической точкой;
 с – с верхней и нижней критическими точками

Кривая разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная площадь – это область расслаивания жидкостей (двухфазная). Ветвь *a* – представляет собой насыщенный раствор В в А. Ветвь *b* – насыщенный раствор А в В. Для определения состава жидкостей, находящихся при температуре *T* в равновесии, необходимо провести ноду *ав*. Опустив из точки *a* и точки *b* перпендикуляры на ось, определяем состав двух жидкостей.

Критическая точка (температура) – это температура, выше или ниже которой жидкости неограниченно растворимы. Для нахождения критической точки используют правило прямолинейного диаметра Алексева. Через каждую полученную точку проводят ноду. Через середины *нод* проводят прямую линию. Температура, отвечающая точке пересечения этой прямой с кривой и является критической точкой.

8.6. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Две нерастворимые друг в друге жидкости образуют два слоя. Если в эту систему ввести третий компонент, растворимый в обеих жидкостях, то после достижения равновесия третий компонент будет присутствовать в каждом слое. Образовавшаяся система является трехкомпонентной, двухфазной. Двумя фазами являются 2 раствора: раствор третьего компонента в первом растворителе и раствор третьего компонента во втором растворителе.

Распределение 3-го компонента между двумя несмешивающимися растворителями описывается законом распределения Нернста:

$$K = \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 - концентрация вещества в первой фазе; C_2 - концентрация вещества во второй фазе; K – коэффициент распределение вещества.

Закон распределения Нернста справедлив только для идеальных растворов при выполнении следующих условий:

- 1) небольшая концентрация вещества в обеих фазах,
- 2) растворенное вещество не влияет на взаимную растворимость жидкостей;
- 3) молекулы распределенного компонента не ассоциируют и не диссоциируют ни в одной фазе.

При нарушении 3 условия применимо уравнение Нернста-Шилова:

$$K = \frac{C_1(1-\alpha)}{C_2^n},$$

где α - степень диссоциации (вещество в первой фазе диссоциирует); n – степень ассоциации и равна числу молекул в ассоциированном комплексе (вещество во второй фазе ассоциирует).

Если вещество не диссоциирует, а только ассоциирует в одной из фаз, то уравнение имеет вид:

$$K = \frac{C_1^n}{C_2} \text{ или } K = \frac{C_1}{C_2^n}, \text{ где } n = \frac{M_1}{M_2}$$

M_1 – молекулярная масса растворенного вещества в первом растворителе, M_2 – молекулярная масса растворенного вещества во втором растворителе.

Распределение вещества между несмешивающимися растворителями лежит в основе экстракционного метода его извлечения. *Экстракцией* называют извлечение растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя.

Закон распределения позволяет рассчитать количество вещества, извлекаемого в серии экстракций.

Пусть раствор объемом V , содержащий g_o экстрагируемого вещества, обрабатывают порциями экстрагента V_e , коэффициент распределения $C_1/C_2 = K$, число экстракций n .

Количество вещества, остающегося после каждой экстракции, обозначим g_i (g_1, g_2, g_3, \dots). Тогда после однократной экстракции:

$$g_1 = g_o \cdot \frac{KV}{KV + V_e}$$

После n повторных экстракций одинаковым объемом V_e того же растворителя количество вещества g_n , остающегося в исходном растворе, определяется уравнением:

$$g_n = g_o \cdot \left(\frac{KV}{KV + V_e} \right)^n.$$

Количество экстрагированного вещества g_e составляет $g_e = g_o - g_n$.

Вопросы для самоконтроля

1. Понятие раствора. Термодинамические условия образования раствора.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Уравнение Сеченова. Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры.
4. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Уравнение Шредера.

5. Явление ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей. Типы диаграмм взаимной растворимости с различным положением критической точки.
6. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Закон распределения Нернста.
7. Экстракция.
8. При концентрации хинона (моль/л) в воде 0,002915 и 0,008415, а в этиловом эфире соответственно 0,00893 и 0,02714 определите коэффициент распределения хинона между водой и этиловым эфиром. (*Ответ:* 0,3182)
9. Взбалтывают 1 л воды и 400 мл амилового спирта, содержащего 2,5 г йода. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой 230. Рассчитайте количество йода, перешедшего в водный слой. (*Ответ:* 0,0269 г).
10. 1 л раствора содержит 100 г вещества. Найдите степень извлечения вещества после экстракции 1 л растворителя, если экстракцию проводить а) однократно; б) четырьмя порциями. Коэффициент распределения равен 0,2. (*Ответ:* а) 83,3 %, б) 96,2 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 9

ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

9.1. Термодинамические условия образования идеальных растворов

В истинных растворах растворенное вещество находится в молекулярно-дисперсном состоянии (в виде молекул). Между компонентами раствора существует физическое и химическое взаимодействие. Если энергия взаимодействия между однородными молекулами равна энергии взаимодействия между разными молекулами ($U_{AA} = U_{BB} = U_{AB}$), то такие растворы называются *идеальными*.

С термодинамической точки зрения *идеальный раствор* определяется как раствор, обладающий при постоянных значениях давления и температуры следующими термодинамическими свойствами.

1. При образовании идеального раствора не выделяется и не поглощается теплота ($\Delta H_{\text{смеш.}}=0$).
2. Образование идеального раствора происходит без изменения объема, т.е. объем смеси равен сумме объемов исходных компонентов ($V_{\text{смеси}}= V_A+V_B$).
3. Изменение химического потенциала компонента раствора равно

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \Delta\mu_{i,\text{смеш}} = RT\ln X_i,$$

где X_i – мольная доля компонента.

4. Изменение энтропии в процессе образования идеального раствора равно

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum_i (X_i \ln X_i)$$

5. Изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора равно

$$\Delta G_{\text{смеш}} = RT \sum_i (X_i \ln X_i)$$

Поскольку мольные доли компонентов в растворе всегда меньше единицы ($X_i < 1$), то при образовании идеального раствора происходят увеличение энтропии ($\Delta S_{\text{смеш}} > 0$), уменьшения химического потенциала ($\Delta\mu_{i,\text{смеш}} < 0$) и энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{смеш}} < 0$), что свидетельствует о самопроизвольном характере процесса образования раствора. Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из перечисленных выше условий, называют *неидеальными (реальными)*.

9.2. Закон Рауля

При смешивании двух летучих компонентов раствор и пар над раствором содержат оба компонента. Причем пар над раствором может быть как идеальным, так и неидеальным. Для идеального пара концентрация в паре выражается через парциальные давления P_i , а для неидеального пара - через парциальные летучести f_i . Уменьшение содержания каждого компонента в растворе вследствие взаимного разбавления вызовет понижение давления насыщенного пара компонента P_i над раствором по сравнению с давлением пара чистого вещества P_i° . Французский ученый Ф. Рауль в 1886 г. экспериментально установил и сформулировал закон: *Парциальное давление компонента в паре над раствором пропорционально его мольной доли в растворе*

$$P_i = P_i^\circ X_i$$

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля во всем диапазоне концентраций.

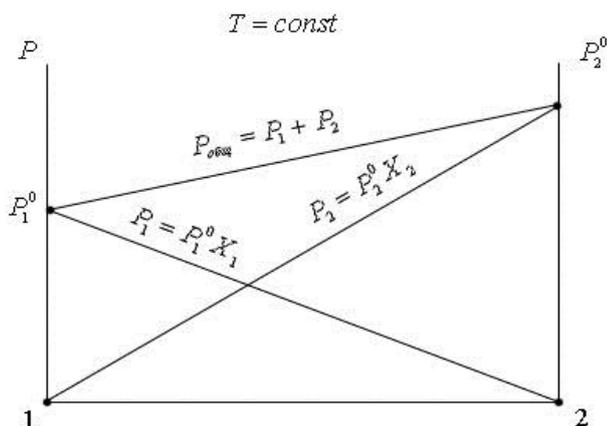


Рис. 9.1. Зависимость парциальных и общего давлений от состава идеального раствора при $T = \text{const}$

Для идеального бинарного раствора парциальное давление каждого компонента равно:

$$P_1 = P_1^0 X_1 \text{ и } P_2 = P_2^0 X_2.$$

Для чистых компонентов

$$X_1 = 1 \text{ и } X_2 = 1,$$

тогда $P_1 = P_1^0$ и $P_2 = P_2^0$.

Общее давление пара над раствором равно

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2.$$

Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава раствора является прямолинейной и представлена на рис. 9.1.

9.3. Реальные растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля

Отклонения от закона Рауля проявляются в растворах веществ, сильно различающихся по свойствам. В таких растворах силы межмолекулярного взаимодействия могут существенно различаться ($U_{AA} \neq U_{BA}$, $U_{BB} \neq U_{BA}$).

Если энергия взаимодействия разнородных молекул меньше, чем однородных ($U_{AB} < U_{AA}$), то это облегчает их переход в пар. Давление пара в этом случае будет больше, чем следует из закона Рауля, т.е. наблюдается положительное отклонение от закона Рауля:

$$P_i > P_i^0 X_i$$

Экспериментальные данные показывают, что реальные растворы, характеризующиеся положительным отклонением давления пара, образуются из чистых компонентов, как правило, с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). В системах с положительным отклонением от закона Рауля химические потенциалы компонентов больше, чем они были бы в идеальном растворе данного состава. Примером таких растворов являются системы: азот-кислород, ацетон-сероуглерод, ацетон-этиловый спирт, бензол-ацетон, вода-метиловый спирт, CCl_4 -бензол, CCl_4 -толуол и т.д.

Если энергия взаимодействия разнородных молекул больше, чем однородных ($U_{AB} > U_{AA}$), то переход в пар затрудняется, давление пара в таких смесях меньше, чем в идеальном, то образуется раствор с отрицательным отклонением от закона Рауля:

$$P_i < P_i^0 X_i$$

Обычно растворы, характеризующиеся отрицательным отклонением давления пара, образуются из чистых компонентов с выделением теплоты ($\Delta H < 0$). В системах с отрицательным отклонением от закона Рауля химические потенциалы компонентов меньше, чем они были бы в идеальном растворе того же состава. В качестве примеров можно привести следующие растворы: вода-азотная кислота, вода-хлористый водород, уксусная кислота-пиридин, хлороформ-ацетон, хлороформ-бензол, хлороформ-этиловый эфир.

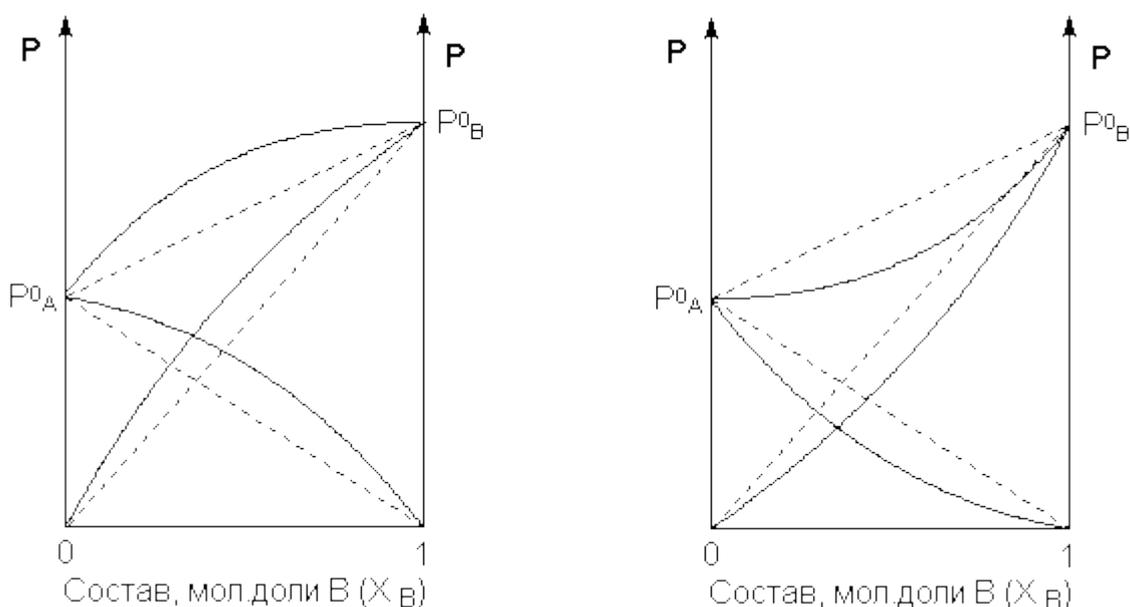


Рис. 9.2. Зависимость парциальных P_A , P_B и общего P давлений пара от состава раствора с положительным (а) и отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля

Такие реальные растворы математически описаны только в той области, где в одном компоненте содержится небольшое количество другого. Как правило, мольная доля не превышает 0,1. Эта область называется областью предельно разбавленных растворов. Здесь растворитель подчиняется закону Рауля: $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$ (1 – растворитель), а растворенное вещество закону Генри: $P_2 = k_2 \cdot X_2$ (2 – растворенное вещество). Причем $k_2 \neq P_2^0$. Оба закона свидетельствуют о линейном увеличении давления с увеличением мольной доли.

9.4. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называются свойства, которые зависят от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, т.е. от числа частиц в единице объема, но не зависят от свойств этих частиц. Как правило, коллигативные свойства проявляются, когда в равновесии находятся две фазы, одна из которых содержит растворитель и растворенное вещество, а вторая – только растворитель. К этим свойствам относятся относительное понижение давления пара растворителя над раствором, а также повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление.

Относительное понижение пара над раствором. Если растворенное вещество нелетучее (компонент 2), то над раствором присутствуют только пары растворителя (компонент 1). Для таких растворов закон Рауля применим только для растворителя, и формулируется следующим образом: *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.*

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$$

Как следует из полученного уравнения, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором зависит только от концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы.

Понижение температуры замерзания растворов.

Криоскопия – явление понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Явление криоскопии описывается уравнением:

$$\Delta T_{зам} = K \cdot m,$$

где $\Delta T_{зам} = T_{зам(p-ля)} - T_{зам(p-ра)}$; m – моляльная концентрация раствора; K – криоскопическая постоянная. K – некоторая гипотетическая величина. По физическому смыслу криоскопическая постоянная равна понижению температуры замерзания одномоляльного раствора ($m = 1 \Rightarrow \Delta T_{зам} = K$.)

Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя и может быть рассчитана по уравнению:

$$K = \frac{RT_{\circ,пл}^2}{1000 \cdot L}, L = \frac{\lambda_{пл}}{M}.$$

$T_{\circ,пл}$ – температура замерзания чистого растворителя; L – удельная теплота плавления чистого растворителя; $\lambda_{пл}$ – молярная теплота плавления чистого растворителя; M – молекулярная масса растворителя.

Явление криоскопии используется для определения молекулярной массы растворенного вещества (например, при синтезе нового вещества – оно может быть в виде отдельных молекул или ассоциатов).

$$\Delta T = K \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \Rightarrow M_2 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_1},$$

m_2 – масса растворенного вещества, г; m_1 – масса растворителя, г.

Повышение температуры кипения растворов.

Эбуллиоскопия – явление повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

Явление эбуллиоскопии описывается уравнением:

$$\Delta T_{кип} = E \cdot m,$$

где $\Delta T_{кип} = T_{кип(p-ра)} - T_{кип(p-ля)}$; m – моляльная концентрация раствора; E – эбуллиоскопическая постоянная. Физический смысл эбуллиоскопической постоянной: E – есть повышение температуры кипения одномоляльного раствора ($m = 1 \Rightarrow \Delta T = E$).

Эбуллиоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит от природы растворителя и определяется по формуле:

$$E = \frac{R \cdot T_{\circ}^2}{1000 \cdot L_{исн}}; L_{исн} = \frac{\lambda_{исн}}{M}$$

Явление эбуллиоскопии используется для определения молекулярной массы растворенного вещества (M_2).

$$\Delta T_{кип} = K \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \Rightarrow M_2 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m_1},$$

m_2 – масса растворенного вещества, г; m_1 – масса растворителя, г.

Осмоз и осмотическое давление.

Осмоз – процесс самопроизвольного перехода вещества через полупроницаемую мембрану под действием градиента концентрации.

Запишем химический потенциал растворителя в растворе и в чистом растворителе

$$\begin{aligned}\mu_{p-ль}^{p-ль} &= \mu_0 + RT \ln P_1^\circ \\ \mu_{p-ль}^{p-p} &= \mu_0 + RT \ln P_1,\end{aligned}$$

где P_1° - давление пара чистого растворителя; $P_1 = P_1^\circ \cdot X_1$ - давление пара над раствором. Так как $P_1 < P_1^\circ$, то и $\mu_{p-ль}^{p-ль} > \mu_{p-ль}^{p-p}$. В связи с этим термодинамически растворитель должен переходить из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом, а именно, растворитель через мембрану переходит в раствор и разбавляет его. Тем самым уровень в капилляре будет подниматься.

Сила, заставляющая переходить растворитель через мембрану в раствор, называется **осмотическим давлением**.

По мере увеличения высоты столба в капилляре возрастает гидростатическое давление, противодействующее осмотическому давлению. Когда гидростатическое давление станет равным осмотическому, в системе установится равновесие. В момент равновесия химические потенциалы растворителя в чистом растворителе и в растворе становятся равными.

$$\mu_{p-ль}^{p-ль} = \mu_{p-ль}^{p-p} \Rightarrow P_1^\circ = P_1 + \pi,$$

где π - осмотическое давление.

Величина осмотического давления π зависит от молярной концентрации (C) и температуры (T) для предельно разбавленных растворов, и эта зависимость описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

9.5. Разбавленные растворы электролитов. Изотонический коэффициент

На основе термодинамической теории растворов было установлено ряд соотношений:

$$\begin{aligned}\Delta P_1 &= P_1^\circ X_2 \\ \Delta T_{\text{кип}} &= Em \\ \Delta T_{\text{зам}} &= Km \\ \pi &= CRT,\end{aligned}$$

которые математически описывают свойства предельно разбавленных растворов неэлектролитов. Однако для растворов кислот, солей, оснований, которые проводят электрический ток, Вант-Гофф установил, что в эти выражения надо ввести некоторый коэффициент одинаковый для всех формул одного и того же вещества, и назвал его изотоническим коэффициентом.

Пусть $\nu = \nu_+ + \nu_-$ - число катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы:



Если степень диссоциации электролита α и начальная концентрация C , то продиссоциирует $C\alpha$ молекул. Тогда общее число частиц в растворе равно:

$$C - C\alpha + \nu C\alpha = C(1 - \alpha + \nu\alpha).$$

Разделим полученное выражение на C , и получим изотонический коэффициент:

$$i = I + \alpha (v - I).$$

Изотонический коэффициент зависит от концентрации раствора и возрастает по мере ее уменьшения, стремясь при этом к определенному для каждого электролита значению, отвечающему полной диссоциации молекул на ионы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой раствор называют идеальным. Термодинамические условия образования идеального раствора.
2. Сформулируйте закон Рауля для компонента идеального раствора. Как влияет увеличение концентрации раствора на давление насыщенного пара?
3. Реальные растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля.
4. Какие растворы в термодинамике называются предельно разбавленными?
5. Дайте определение явлениям криоскопии и эбуллиоскопии.
6. Приведите уравнение для расчета осмотического давления идеального раствора.
7. Как влияет степень электролитической диссоциации растворенного вещества на изменение температуры замерзания и температуры кипения раствора?
8. Чему равна температура кипения 10 % раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$? Эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,52. (Ответ: 100,17 °С).
9. Раствор, содержащий 5 г неэлектролита в 100 г воды замерзает при температуре -1,5 °С. Вычислите молекулярную массу неэлектролита. (Ответ: 60 г/моль).
10. Рассчитайте осмотическое давление 0,01 М водного раствора сульфата натрия при температуре 300 К, если степень диссоциации Na_2SO_4 равна 0,88 (Ответ: 69 кПа).
11. Давление пара воды при 25 °С составляет 3167 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 90 г глюкозы в 450 г воды. (Ответ: 3105 Па).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 10

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД РАСТВОРОМ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

10.1. Бинарные растворы летучих веществ. Типы изотермических и изобарных диаграмм состояния

Пар содержит те же компоненты, что и жидкость, но состав пара отличается от состава жидкости. Если взять идеальные растворы, то состав пара и жидкости связаны законом Рауля:

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1 \quad P_2 = P_2^0 \cdot X_2$$

Компонент в паре накапливается прямо пропорционально концентрации его в жидкости. Концентрации компонента в паре и жидкости различны, то есть коэффициентом пропорциональности являются P_1^0 и P_2^0 . Тот компонент, для которого P^0 больше, будет в паре накапливаться быстрее (это более летучий компонент).

Типы изотермических и изобарных диаграмм бинарных растворов летучих веществ представлены на рис. 10.1, 10.2.

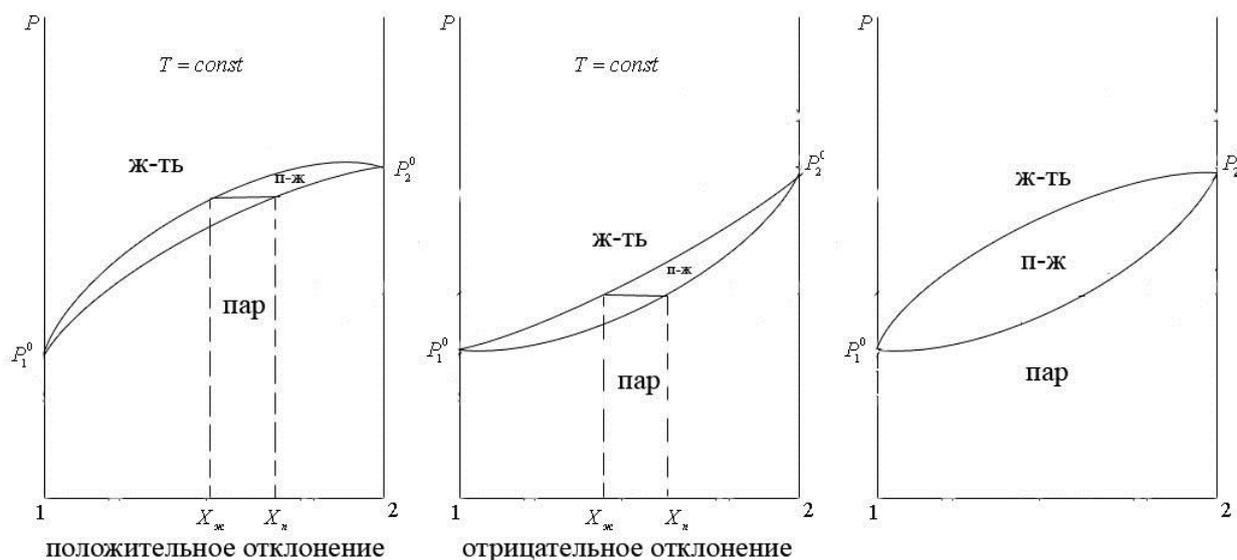


Рис. 10.1. Изотермические диаграммы состояния бинарных растворов с положительным и отрицательным отклонениями от закона Рауля

Верхняя кривая отображает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости; нижняя – зависимость давления насыщенного пара от состава пара. На всех диаграммах существует три поля. Выше верхней линии находится только жидкая фаза; ниже нижней линии – ненасыщенный пар. Между линиями – область гетерогенной системы, состоящей из двух равновесных фаз – раствора и насыщенного пара. Состав этих равновесных фаз определяется координатами точек пересечения изобары с линиями давления пара.

Диаграммы состояния можно нарисовать в координатах температура - состав при постоянном давлении (рис. 10.2).

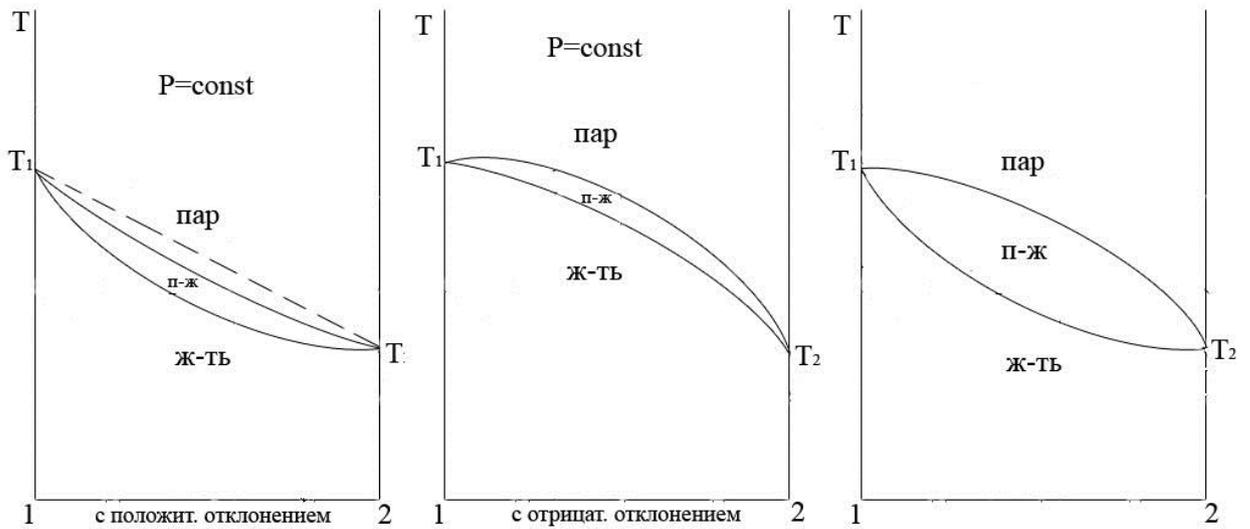


Рис. 10.2. Изобарные диаграммы состояния бинарных растворов с положительным и отрицательным отклонениями от закона Рауля

Соотношение между составами равновесных жидкости и пара и влияние содержания того или иного компонента на общее давление и температуру кипения отражается в первом законе Коновалова: *пар, находящийся в равновесии с жидкостью, богаче тем компонентом, добавление которого в жидкость приводит к увеличению полного давления или уменьшению температуры кипения.*

Для систем со значительным отклонением от закона Рауля линии зависимости давления насыщенного пара от состава имеют максимум (при положительном отклонении) или минимум (при отрицательном отклонении). На рис. 10.3. представлены типичные диаграммы давление пара – состав и температура кипения – состав.

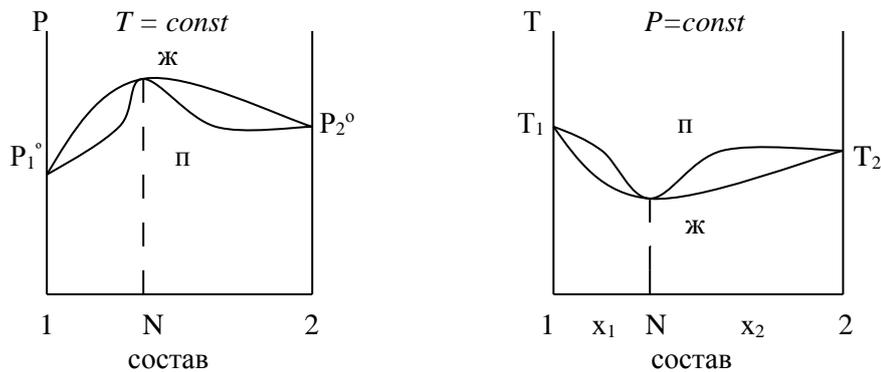


Рис.10.3. Изотермическая и изобарная диаграмма состояния бинарной системы с азеотропом

По второму закону Коновалова: *экстремумы отвечают такому равновесию жидкость – пар, при котором их составы одинаковы*. В точке экстремума кривые жидкости и пара совпадают, т.е. образуется нераздельно кипящая смесь, которая называется азеотропом.

10.2. Разделение жидких бинарных растворов

Различие в составах паровой и жидкой фаз успешно используют в промышленной и лабораторной практике для разделения жидких растворов на чистые компоненты или для очистки загрязненных веществ.

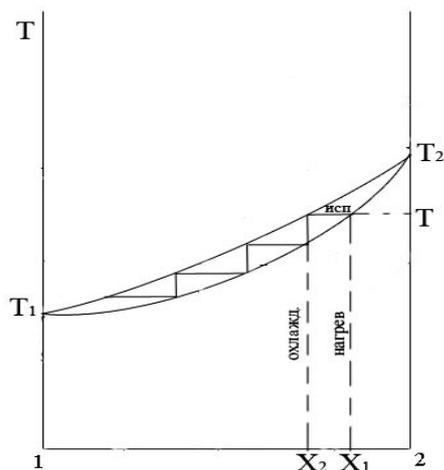


Рис. 10.4. Фракционная перегонка бинарного раствора при $P = \text{const}$

Значительно более эффективным методом разделения веществ является фракционная перегонка (рис. 10.4.). Фракционная перегонка заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации. Исходную смесь состава X_1 нагревают при постоянном внешнем давлении до температуры кипения. После нагревания происходит испарение. Из пара после конденсации и охлаждения получается жидкость состава X_2 более обогащенная компонентом 1. Далее нагревается уже жидкость состава X_2 и т.д.

Растворы, для которых характерно образование азеотропной смеси, путем перегонки можно разделить на азеотроп и один из компонентов. Если взять исходную смесь состава X_1 (рис. 10.3.), то ее можно разделить на компонент 1 и азеотроп.

Разделить на компоненты азеотропные смеси можно специальными методами, связанными с изменением давления, добавлением третьего компонента или химическим связыванием одного из компонентов.

Вопросы для самоконтроля

1. Типы изотермических и изобарных диаграмм состояния бинарных растворов легколетучих веществ.
2. Как определить составы пара и жидкости, находящихся в равновесии?
3. Сформулируйте первый закон Коновалова.
4. Теоретические основы разделения веществ методом фракционной перегонки.
5. Второй закон Коновалова. Азеотропные смеси.
6. Как можно разделить азеотропную смесь на компоненты?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 11

РАВНОВЕСИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

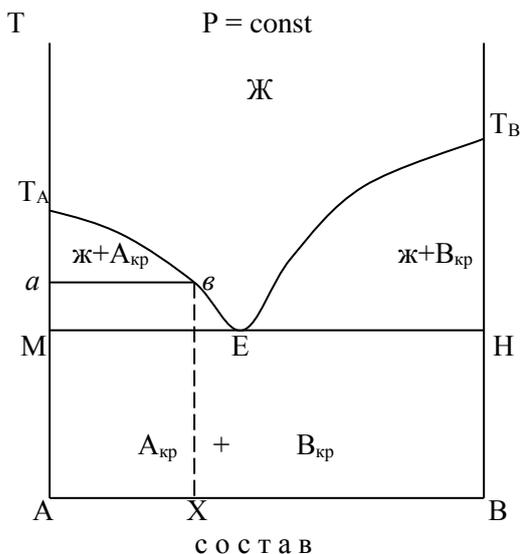
11.1. Равновесия в двухфазных двухкомпонентных системах. Термический анализ

Равновесие в двухкомпонентной системе изучается методом физико-химического анализа. Он состоит в изучении зависимости какого-нибудь свойства системы от состава этой системы. В качестве свойства может быть, например, вязкость системы, электропроводность, плотность, температура фазового перехода.

Одной из разновидностей физико-химического анализа является термический анализ. Он состоит в том, что берутся смеси 2-х компонентной системы разного состава. Вначале смесь нагревается выше температуры плавления, а затем нагревание прекращается, и система самопроизвольно охлаждается. В процессе охлаждения фиксируется температура системы, т. е. снимаются кривые охлаждения. Суть метода: режим охлаждения зависит от фазовых превращений в системе. Если из жидкого расплава кристаллизуется твердая фаза, то этот процесс сопровождается выделением тепла. Это выделяющее тепло влияет на режим охлаждения: охлаждение либо совсем прекращается (на кривых появляется площадка с постоянной температурой), либо уменьшается скорость охлаждения (на кривых наблюдается точка перегиба).

11.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

Диаграмму состояния можно изобразить как сечение давления на плоскость температура – состав. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой



эвтектикой представлена на рис. 11.1. Ее особенность состоит в том, что в жидком состоянии компоненты неограниченно растворимы, а в твердом состоянии совсем не растворяются друг в друге и образуют индивидуальные кристаллы А и В. Такие диаграммы имеют следующий вид. На диаграмме 4 поля. Они разделяются двумя линиями. Линия $T_A E T_B$ называется линией *ликвидуса*. Это линия, выше которой компоненты находятся в жидком состоянии. Линия $M E N$ – линия *солидуса*, ниже которой существуют только твердые вещества.

В области $M T_A E$ и $T_B N E$ в равновесии находятся твердая и жидкая фазы. Для того, чтобы определить природу и состав

Рис. 11.1 Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

равновесных фаз, через точку, лежащую в соответствующей области, проводят ноду (*ав*). Затем из точек *a* и *b* опускают перпендикуляры на ось состав. Точке *b* соответствует жидкость состава *X*. По мере понижения температуры жидкость меняет свой состав по кривой $T_A E$ или $T_B E$. Точка *E* - эвтектическая точка. Эвтектика – смесь, которая имеет самую низкую температуру кристаллизации. При этой температуре жидкость находится в равновесии и с кристаллами *A* и с кристаллами *B*. Ниже этой линии жидкая фаза исчезает и остаются кристаллы *A* и *B*.

Рассмотрим, как теоретически должны выглядеть кривые охлаждения для смеси различного состава (рис.11.2).

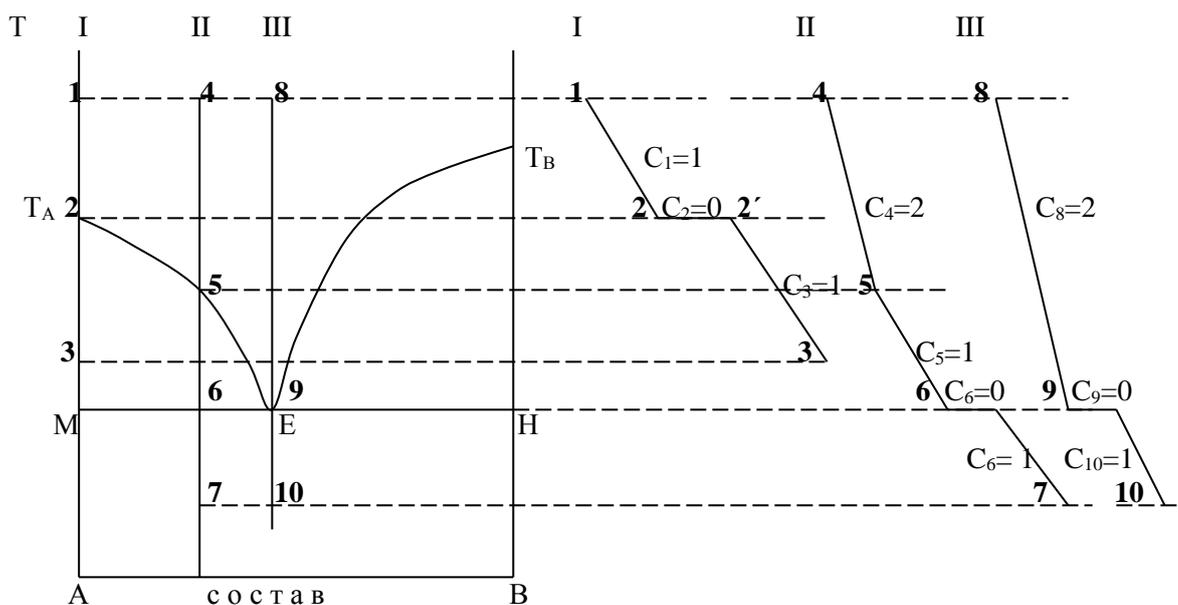


Рис.11.2 Теоретическое построение кривых охлаждения по диаграмме состояния двухкомпонентной системы

Правило фаз для данной системы : $C = K + 1 - \Phi$.

Возьмем сечение I (соответствует охлаждению расплава чистого компонента *A*). Вычислим число степеней свободы в т. 1, 2, 3.

$C_1 = 1 + 1 - 1 = 1$ (не меняя числа фаз, можно изменять только один параметр, а именно температуру).

$C_2 = 1 + 1 - 2 = 0$ (между точками 2 и 2' поддерживается постоянная температура за счет фазового перехода).

$C_3 = 1 + 1 - 1 = 1$ (в т. 2' кристаллизация заканчивается, и в любой точке ниже 2' будет только твердая фаза).

Возьмем сечение II.

$C_4 = 2 + 1 - 1 = 2$ (т. к. состав смеси фиксированный, то обе степени свободы идут на изменение температуры, т. е. охлаждение и температура меняется быстрее, чем при $C = 1$).

$C_5 = 2 + 1 - 2 = 1$ (по мере понижения температуры меняется состав расплава, обогащаясь компонентом *B*, за счет того, что компонент *A* уходит из расплава в виде кристаллов).

$C_6 = 2 + 1 - 3 = 0$ (т. 6 лежит на линии плавления эвтектики, и при этой температуре будут образовываться и кристаллы А и кристаллы В).

$C_7 = 2 + 1 - 2 = 1$.

Возьмем сечение III.

$C_8 = 2 + 1 - 1 = 2$; $C_9 = 2 + 1 - 3 = 0$; $C_{10} = 2 + 1 - 2 = 1$.

11.3. Твердые растворы

Для образования жидкого раствора достаточно либо смешать две жидкости, либо растворить в жидкости газ или кристаллические вещества. Механизм образования твердых растворов другой. Твердые растворы образуются при кристаллизации из расплава двух компонентов. Если два компонента в кристаллическом состоянии имеют однотипные кристаллические решетки, то в процессе кристаллизации ионы одного компонента встают в узлы кристаллической решетки другого компонента, т. е. замещают его. В этом случае два компонента неограниченно растворимы, потому что замещение одного компонента другим не нарушает структуру решетки, и решетка не разрушается. Такой тип твердых растворов называется *растворами замещения*.

Если два компонента имеют разные кристаллические решетки, то второй компонент внедряется в междуузелье кристаллической решетки первого компонента. В этом случае растворимость компонентов ограниченная, и она тем больше, чем меньше радиус внедряющегося компонента. Дальнейшее увеличение концентрации второго компонента приводит к разрушению кристаллической решетки, и система расслаивается на две твердые фазы. Такие твердые раствора называются *растворами внедрения*.

11.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием твердого раствора с неограниченной растворимостью (твердые растворы замещения)

Диаграмма состояния для случая полной взаимной растворимости компонентов А и В в жидком и твердом состояниях в зависимости от концентрации и температуры представлена на рис. 11.3.

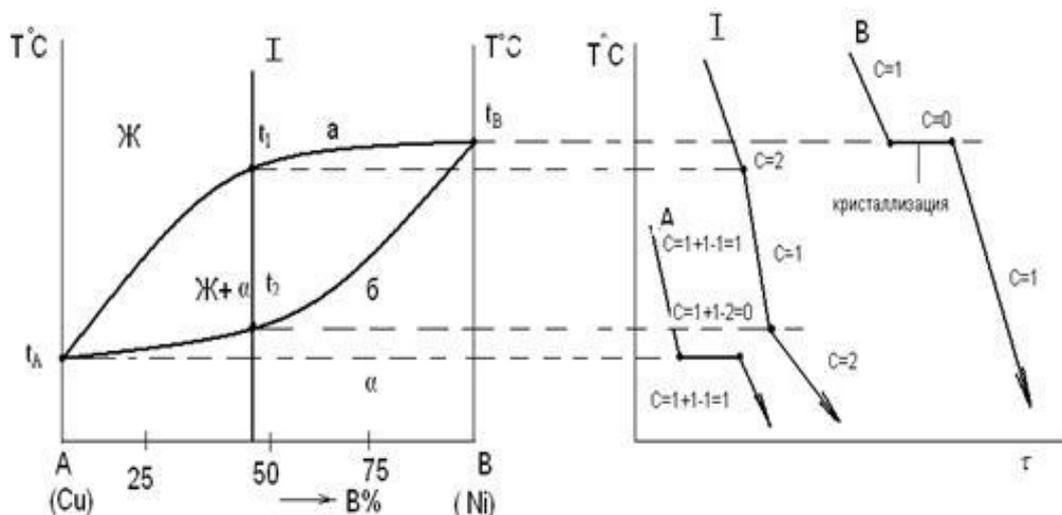


Рис. 11.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов и кривые охлаждения.

Если два компонента неограниченно растворяются в жидком и твердом состояниях, то возможно существование только двух фаз - жидкого раствора \mathcal{J} (L) и твердого раствора (a). При температуре выше линии t_{AatB} , называемой линией ликвидус, существует только жидкая фаза \mathcal{J} . В области ниже линии t_{AbtB} , называемой линией солидус, устойчив твердый раствор a . Между линиями ликвидус и солидус в равновесии находятся жидкая фаза и a -твердый раствор.

Для всех составов расплава кривые охлаждения идентичны.

При температуре выше t_1 : $C_1 = 2 + 1 - 1 = 2$.

Ниже температуры t_1 образуются первые кристаллы твердого раствора:

$$C_2 = 2 + 1 - 2 = 1.$$

Между температурой t_1 и t_2 образуется твердая фаза переменного состава.

При температуре t_2 выпадают кристаллы, которые по составу точно совпадают с исходным составом расплава. Таким образом, при кристаллизации из расплава образуется одна твердая фаза твердого раствора: $C_3 = 2 + 1 - 1 = 2$.

11. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием твердых растворов с ограниченной растворимостью

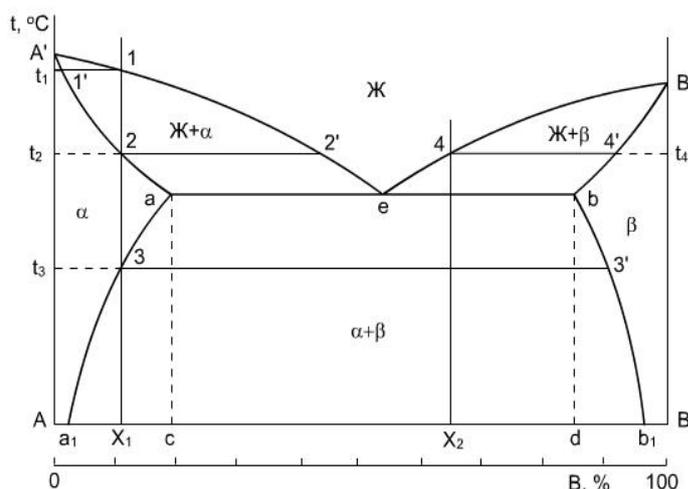


Рис. 11.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием твердого раствора с ограниченной растворимостью

На рис. 11.4 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием твердого раствора с ограниченной растворимостью. Выше линии ликвидуса ($A'eB'$) находится область, отвечающая жидкому раствору. Линия $A'aeB'$ - линия солидуса. Области $A'aa_1$ и $B'bb_1$ - области существования твердых растворов α (твердого раствора B в A) и β (твердого раствора B в A) соответственно. В области a_1ae bb_1 в равновесии находятся два твердых раствора (α и β).

11.6. Равновесия в трехкомпонентных системах

Для изображения состава трехкомпонентных систем чаще всего применяют треугольные диаграммы. Состав системы выражают в массовых, мольных, атомных процентах или долях.

Вершины равностороннего треугольника отвечают составу чистых компонентов A , B , C ; точки на сторонах, соединяющих вершины, - составу соответствующих двухкомпонентных систем; точки, расположенные внутри треугольника, - составу трехкомпонентной системы.

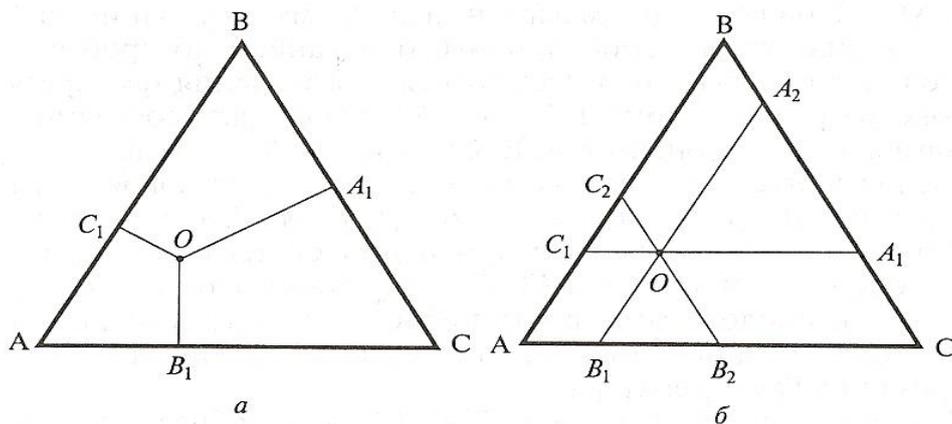


Рис.11.5. Треугольник состава трехкомпонентной системы по Гиббсу (а) и Розембому (б)

Соотношения между компонентами определяют на основании того, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его сторону, равна высоте треугольника, которая принимается за единицу или за сто процентов (*способ Гиббса*); либо на основании того, что сумма отрезков, проведенных из любой точки внутри равностороннего треугольника параллельно его сторонам, равна стороне треугольника, принимаемой за единицу или за сто процентов (*способ Розебома*).

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы нужна

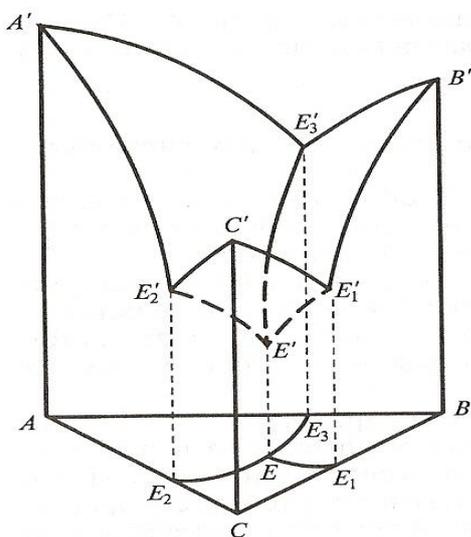


Рис.11.6. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с полным отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии при $p = \text{const}$

изображен по методу Гиббса-Розебома. При постоянном давлении диаграмма

система координат из пяти взаимно перпендикулярных осей (Р, Т, мольные объемы различных фаз, мольные доли 1 и 2 компонентов). Осуществить подобную диаграмму невозможно. Проекция этой диаграммы на четырехмерное пространство в осях: температура, давление, мольные доли двух компонентов, тоже не может быть построена. Лишь после дальнейшего упрощения, приняв, например, давление постоянным, получаем возможность построить трехмерную диаграмму, отражающую зависимость состава и числа фаз в равновесных системах от исходного состава и от температуры при постоянном давлении.

Простейшая объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы, компоненты А, В, С которой обладают полной взаимной растворимостью в жидком состоянии и абсолютно взаимно не растворимы в твердом состоянии, представлена на рис. 11.6. Состав системы

состояния изображена в виде треугольной призмы, основанием которого служит треугольник состава, а по высоте отложены значения температуры.

Боковые ребра призмы отображают состояние индивидуальных компонентов А, В, С; точки A' , B' , C' - температура плавления соответствующего компонента. Каждая из боковых граней призмы – плоская диаграмма состояния двухкомпонентной системы А – В, В – С, А – С. Точки E_1' , E_2' , E_3' - точка двойных эвтектик.

Точки, расположенные внутри объемной диаграммы, соответствуют трехкомпонентной системе А – В – С различного состава при различных температурах.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность термического анализа?
2. В каких координатах строится диаграмма состояния конденсированных двухкомпонентных систем?
3. Какая линия называется линией «ликвидуса»? Какая линия называется линией «солидуса»? Что такое эвтектическая смесь (эвтектика)?
4. Изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой. Укажите ее особенности.
5. Какие кривые называются кривыми охлаждения? Приведите пример теоретического построения кривых охлаждения.
6. Типы твердых растворов.
7. Изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы с образованием твердого раствора с неограниченной растворимостью.
8. Изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы с образованием твердого раствора с ограниченной растворимостью.
9. Конденсированные трехкомпонентные системы. Объемная диаграмм состояния.
10. Изображение состава трехкомпонентной системы способами Гиббса и Розебома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. Методическое пособие по физической химии : Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

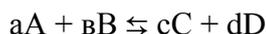
1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 12

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

12.1. Закон действующих масс. Признаки химического равновесия

В общем виде любую обратимую химическую реакцию можно написать:



Согласно закона действующих масс: *скорость химической реакции пропорциональна действующим массам реагирующих веществ.*

Тогда выражения для скорости прямой (\vec{v}) и скорости обратной (\vec{v}) реакции имеют следующий вид:

$$\vec{v} = k_{np} C_A^a C_B^b, \vec{v} = k_{обр} C_C^c C_D^d,$$

где k_{np} $k_{обр}$ – константы скорости прямой и обратной реакций.

В ходе реакции концентрация исходных веществ уменьшается, вместе с этим уменьшается и скорость прямой реакции. Одновременно увеличивается концентрация продуктов реакции и вместе с ними растет скорость обратной реакции. Наступает момент, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции ($\vec{v} = \vec{v}$). Такое состояние химической обратимой реакции называется **химическим равновесием**.

$$k_{np} C_A^a C_B^b = k_{обр} C_C^c C_D^d$$
$$K_C = \frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b},$$

где K_C – константа химического равновесия, равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

Таким образом, отношение произведения концентрации продуктов реакции, взятых в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентрации исходных веществ, взятых в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, и называется **константой равновесия**.

Константа равновесия не зависит от концентрации.

12.2. Способы выражения константы равновесия

Для конденсированных систем чаще всего используют константу равновесия, выраженную через концентрации (K_C).

Для гомогенных газовых систем константа равновесия записывается через парциальные давления p_i (K_p), молярные концентрации C_i (K_C), молярные доли X_i (K_X).

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ в газовой фазе константы равновесия можно записать:

$$K_C = \frac{C_D^c C_C^c}{C_A^a C_B^b} \quad (V = \text{const}); \quad K_p = \frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} \quad (P = \text{const}); \quad K_X = \frac{X_D^d X_C^c}{X_A^a X_B^b} \quad (T = \text{const}).$$

Константы равновесия связаны между собой следующим образом:

$$K_p == K_c (RT)^{\Delta n} = K_x P_{общ}^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b),$$

где Δn - изменение числа моль только газообразных реагентов в результате реакции.

12.3. Уравнение изотермы химической реакции

Для определения возможности и направления протекания химической реакции используют уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G_{x.p.} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\prod_{i=1}^N P_i^{v_i}_{кон}}{\prod_{j=1}^N P_j^{v_j}_{исх}}$$

Например, для реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$\Delta G_{x.p.} = -RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} + RT \ln \frac{P'_{NH_3}{}^2}{P'_{N_2} P'_{H_2}{}^3},$$

где $P_{NH_3}, P_{N_2}, P_{H_2}$ - парциальные давления компонентов в момент равновесия;

$P'_{NH_3}, P'_{N_2}, P'_{H_2}$ - парциальные давления компонентов в любой момент времени, в том числе и в момент равновесия.

Соотношение этих слагаемых определяет знак ΔG . Если $\Delta G < 0$, то реакция идет преимущественно в прямом направлении. При $\Delta G > 0$ – в сторону исходных веществ, а при $\Delta G = 0$ – имеет место равновесие.

Если $P' = 1$, то $\ln 1 = 0$, тогда $\Delta G_{x.p.}^\circ = -RT \ln K_p$.

Уравнение связывает стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции с константой равновесия. Это очень важный результат, так как ΔG° можно рассчитать из термодинамических данных, а следовательно, не проводя экспериментального исследования равновесия, можно вычислить K_p

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{x.p.}^\circ}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G_{x.p.}^\circ}{RT}}.$$

12.4. Термодинамическая теория химического сродства

Под *химическим сродством* понимают способность веществ к химическому взаимодействию. Химическое сродство у разных веществ различно и зависит от ряда факторов: природы реагирующих, концентрации (или давления), температуры и др. Чем больше химическое сродство, тем полнее идет химическая реакция. Химическое сродство является критерием осуществимости той или иной реакции.

Химическое сродство веществ непосредственно измерить нельзя. Мерой химического сродства является максимальная полезная работа W_{max} , которая может быть получена в результате реакции между веществами. При постоянных значениях давления и температуры $W_{max} = -\Delta G_{p,T}$, а при постоянных значениях объема и

температуры $W_{max} = -\Delta F_{v,T}$. Эти соотношения вытекают из второго закона термодинамики.

Если участники реакции находятся в стандартном состоянии (т.е. отвечают состоянию идеального газа в отдельных сосудах при давлении 1 атм), то получаем стандартное изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = -RT \ln K_p$$

Величину $-\Delta G^{\circ}$ называют стандартным химическим сродством.

12.5. Смещение химического равновесия

Смещение химического равновесия, т. е. переход из одного равновесного состояния к другому, отвечающему измененным условиям, подчиняется правилу, которое называется принципом Ле-Шателье (или принципом подвижного равновесия) (1884): *Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону преимущественного протекания той реакции, которая ослабляет произведенное воздействие.*

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим реакциям, но и к физическим процессам, таким как плавление, парообразование и др.

На химическое равновесие оказывают влияние температура, давление (в том случае, если реакция протекает с участием газообразных веществ), изменение концентрации.

- От температуры зависят константы равновесия K_p и K_c .

Зависимость K_p и K_c от температуры выражаются уравнениями изобары химической реакции и изохоры химической реакции:

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad \left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Дифференциальная форма уравнений позволяет определить только общий характер зависимости константы равновесия от температуры.

Проанализируем уравнение изобары химической реакции.

- 1) $\Delta H > 0$ (прямая реакция эндотермическая)

$R > 0, T > 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} > 0 \Rightarrow T \uparrow K_p \uparrow$, т. е. при увеличении температуры равновесие смещается в сторону прямой реакции, а именно, эндотермической реакции.

- 2) $\Delta H < 0$ (прямая реакция экзотермическая)

$R > 0, T > 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} < 0 \Rightarrow T \uparrow K_p \downarrow$, т. е. при увеличении температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции, а именно, эндотермической реакции.

Следовательно, увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (идущей с поглощением тепла). Уменьшение температуры сдвигает равновесие в сторону экзотермической реакции (идущей с выделением тепла).

С помощью уравнения изобары в интегральном виде:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{или } \ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

можно определить:

1) константу равновесия при второй температуре:

$$\ln K_{P_2} = \ln K_{P_1} + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right),$$

2) тепловой эффект реакции:

$$\Delta H = R \ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right),$$

3) температуру T_2 :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}}{\Delta H}.$$

• От давления не зависят константы равновесия K_P и K_C , а зависит только K_X . Эта зависимость описывается уравнением Планка-Ван-Лаара:

$$\left(\frac{d \ln K_X}{dP} \right)_T = - \frac{\Delta n}{P}$$

Проанализируем это уравнение.

$$\Delta n = (c+d) - (a+b)$$

1) $\Delta n = 0, \left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P} \right)_T = 0 \Rightarrow K_X$ не зависит от давления.

2) $\Delta n > 0 \Rightarrow V_{\text{кон}} > V_{\text{исх}}; P > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P} \right)_T < 0 \Rightarrow P \uparrow K_X \downarrow$, т. е. при увеличении

давления равновесие смещается в сторону обратной реакции, а именно, в сторону исходных веществ, занимающих меньший объем.

3) $\Delta n < 0 \Rightarrow V_{\text{исх}} > V_{\text{кон}}; P > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P} \right)_T > 0 \Rightarrow P \uparrow K_X \uparrow$, т. е. при увеличении

давления равновесие смещается в сторону прямой реакции, а именно, в сторону конечных веществ, занимающих меньший объем.

Следовательно, при увеличении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема.

Для химической реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ константа равновесия $K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$ не

зависит от концентрации реагирующих веществ. От концентрации зависит положение равновесия.

При увеличении концентрации одного из веществ равновесие смещается в направлении той реакции, при которой это вещество расходуется. При достижении нового равновесия константа будет иметь точно такое же значение.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону прямой реакции, а именно, в сторону продуктов реакции.

При увеличении концентрации конечных веществ равновесие смещается в сторону обратной реакции, а именно, в сторону и исходных веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Признаки химического равновесия. Что называется константой равновесия? Виды констант равновесия в конденсированных и газообразных системах.

2. Как связаны константы равновесия K_p , K_C и K_X реакции, протекающей в смеси идеальных газов температуре T и общем давлении P . Покажите эту связь для реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$.

3. Напишите уравнение изотермы химической реакции.

4. Что называется химическим сродством веществ? Что является мерой химического сродства? Напишите уравнение, связывающее стандартное химическое сродство и константу равновесия K_p при постоянных значениях давления и температуры.

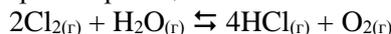
5. Как влияет температура на константы равновесия K_p и K_C ? Что является мерой этого влияния? Напишите уравнения изобары и изохоры химической реакции.

6. Напишите уравнение, отражающее зависимость константы равновесия K_X от давления, и проанализируйте его.

7. Определить направление протекания процесса $2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$ при следующих условиях: $K_p = 2,57 \cdot 10^{-8}$, $P_{\text{CO}} = 1,013 \cdot 10^4$, $P_{\text{H}_2} = 2,026 \cdot 10^4$, $P_{\text{CH}_4} = 2,026 \cdot 10^4$, $P_{\text{CO}_2} = 5,07 \cdot 10^4$ н/м², $T = 500$ К.

8. Рассчитайте стандартное сродство ΔG_{298}° для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ($\Delta G_{298}^\circ(\text{NO}) = 87,58$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^\circ(\text{NO}_2) = 52,29$ кДж/моль) и определите направление ее самопроизвольного протекания в стандартных условиях. Вычислите константу равновесия K_p . (Ответ: $K_p = 2,36 \cdot 10^{12}$).

9. Как нужно изменить температуру, давление и концентрацию Cl_2 , чтобы сместить химическое равновесие в сторону прямой реакции?



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.

2. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.

2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.

3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.

4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.

Лекция 13

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

13.1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика представляет собой учение о скоростях химических реакций, о факторах, определяющих эти скорости (природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, присутствия катализаторов и др.), а также о механизме химических реакций.

Содержание кинетики химических реакций составляют два основных раздела:

- формально-математическое описание скорости реакции без учёта действительного механизма самой реакции, так называемая формальная кинетика;
- учение о механизме химического взаимодействия.

В зависимости от того, в одной или нескольких фазах находятся компоненты реакции, различают кинетику *гомогенных* реакций и кинетику *гетерогенных* реакций.

Гомогенной химической реакцией называется процесс, протекающий в одной фазе.

Гетерогенной реакцией называется процесс, протекающий на поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема, а для реакций при постоянном объеме - изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Различают среднюю и истинную скорости:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$v = \pm \frac{dn}{V \cdot dt} = \pm \frac{dc}{dt}$$

В выражение скорости по исходному веществу ставят знак минус, а по продукту реакции – плюс. Пусть имеется реакция: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, тогда

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt}, v_B = -\frac{dc_B}{dt}, v_C = \frac{dc_C}{dt}, v_D = \frac{dc_D}{dt}$$

Между скоростями, определенными по различным веществам, существует связь:

$$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt}$$
$$\frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

13.2. Зависимость скорости реакции от концентрации.

Порядок и молекулярность реакции

Скорость реакции зависит от ряда факторов (природы реагирующих веществ, концентрации, температуры и др.).

Сформулируем основной постулат химической кинетики, определяющий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: *Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Например, если реагируют вещества А и В, то

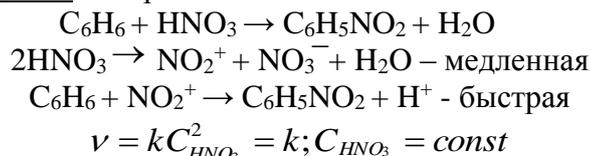
$$v = kC_A^n \cdot C_B^p.$$

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости химической реакции и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность k зависит от природы реагирующих веществ, равных единице. Размерность k зависит от природы реакции $[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{конц}^{1-r}$. Показатели степени (n, p), в которые возведены концентрации соответствующих веществ (c_A и c_B), называются порядком реакции по соответствующему веществу. Общий порядок равен сумме порядков реакций по каждому веществу или сумме показателей степеней $r = n + p$.

Порядок может быть целым, дробным, положительным, отрицательным и даже нулевым. Для очень многих реакций, даже сравнительно простых реакций, порядок не совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Это объясняется тем, что реакции протекают обычно по сложным механизмам в несколько стадий, которые не находят отражения в химических уравнениях. Порядок реакции понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизма реакции. Определяется порядок реакции экспериментально и отражает зависимость скорости реакции от концентрации вещества.

Приведем реакции различных порядков.

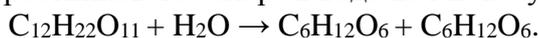
Реакции нулевого порядка. Нитрование бензола большим избытком азотной кислоты



Реакции первого порядка.

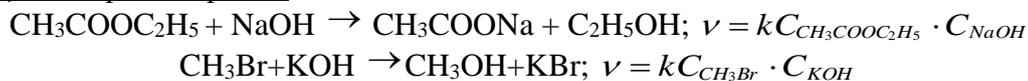


Классическим примером реакции первого порядка в растворе является гидролитический распад тростникового сахара в воде на глюкозу и фруктозу:



Согласно закону действия масс для такой реакции $v = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot C_{H_2O}$, но в разбавленном водном растворе количество воды, расходуемое на гидролиз, настолько незначительно, что можно её концентрацию считать постоянной. Тогда $v = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}}$, что отвечает уравнению первого порядка.

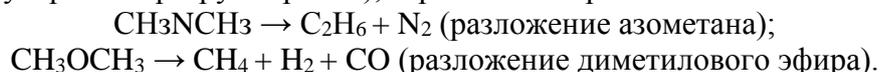
Реакции второго порядка



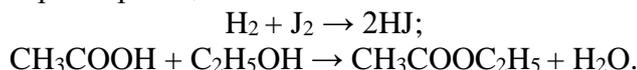
Реакции третьего порядка.



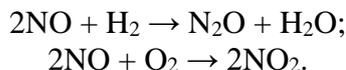
Для элементарных реакций вместо порядка реакции говорят о её молекулярности. **Молекулярность** реакции равна числу частиц (молекул, радикалов, атомов), принимающих участие в элементарной реакции или элементарном акте реакции. Молекулярность реакции всегда целочисленна, положительна и не превышает трех. Примером мономолекулярных реакций могут служить реакции изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки), термического разложения:



Примеры бимолекулярных реакций:



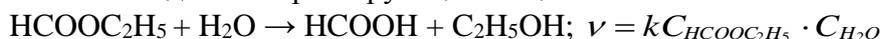
Тримолекулярных реакций известно не много. Это например, реакции



Молекулярность - это теоретическое понятие. Она отражает механизм реакции, дает представление о том какие именно и через какие стадии идет образование продуктов.

В простых (элементарных) реакциях, протекающих в одну стадию порядок реакции и молекулярность совпадают и имеют целое положительное значение. Для большинства реакций порядок реакции меньше молекулярности. Порядок реакции зависит от условий (концентрации, давления) протекания процесса. Рассмотрим случаи несовпадения порядка реакции и молекулярности:

1) Большой избыток одного из реагирующих веществ.



Порядок = 1; молекулярность = 2.

2) Для гетерогенных реакций $\text{CaO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{Г})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}$ учитывается концентрация только газообразных веществ: $\nu = k C_{\text{CO}_2}$. Порядок = 1; молекулярность = 2.

3) Сложный механизм реакции.

13.3. Формальная кинетика реакций различных порядков

Рассмотрим кинетические уравнения односторонних реакций, порядок которых дается целым числом. Выражения константы скорости, времени и периода полупревращения реакций нулевого, первого и второго порядков представлены в виде таблицы.

Таблица 13.1. Формальная кинетика реакций различных порядков

порядок реакции	константа скорости k , размерность	время t	период полупревращения $t_{1/2}$
нулевой	$k = \frac{c_A^\circ - c_A}{t}, \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$	$t = \frac{c_A^\circ - c_A}{k}$	$t_{1/2} = \frac{c_A^\circ}{2k}$
первый	$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_A^\circ}{c_A}, [\text{с}^{-1}]$	$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_A^\circ}{c_A}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
второй	$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^\circ} \right), \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$	$t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^\circ} \right)$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_A^\circ}$

c_A° – начальная концентрация вещества А; c_A – текущая концентрация вещества А в момент времени t .

Период полупревращения – это период времени, необходимый для того, чтобы концентрация исходного вещества уменьшилась вдвое ($t_{1/2}$).

Зная порядок реакции, можно рассчитать константу скорости и сделать предположение относительно механизма протекания реакции. Рассмотрим наиболее часто используемые способы определения порядка.

1. *Способ подстановки.* Экспериментальные результаты поочередно подставляют в уравнения константы скорости реакции различных порядков. Если использование одного из этих уравнений даёт постоянную величину константы скорости, реакция

имеет соответствующий порядок. Если одинаковые значения не получаются, то реакция имеет дробный порядок или сложный характер.

2. *Графический способ.* Строят графики зависимости концентрации от времени в различных координатах (C_A-t ; $\ln C_A-t$; $1/C_A-t$). Там, где получилась прямая, таков и порядок реакции.

3. *Способ Оствальда-Нойеса.* Основан на определении порядка реакции по периоду полупревращения. Для реакции n -го порядка было получено выражение

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_0^{n-1}} = \frac{A}{C_0^{n-1}}. \text{ Логарифмируя это выражение, имеем: } \lg(t_{1/2}) = \lg A - (n-1)\lg C.$$

Отсюда следует, что зависимость логарифма периода полупревращения от логарифма начальной концентрации вещества представляет собой прямую линию, для которой $\operatorname{tg} \alpha = (n-1)$. Отсюда $n = 1 + \operatorname{tg} \alpha$.

4. *Способ Вант-Гоффа.* Необходимо знать две скорости реакции при двух различных концентрациях веществ. $v_1 = kC_{A1}^n$ и $v_2 = kC_{A2}^n$. Тогда

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{kC_{A1}^n}{kC_{A2}^n} = \frac{C_{A1}^n}{C_{A2}^n}. \text{ Прологарифмируем: } \lg \frac{v_1}{v_2} = n \lg \frac{C_{A1}}{C_{A2}}. \text{ Отсюда } n = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{C_{A1}}{C_{A2}}}.$$

Графический вариант метода Вант-Гоффа: $v = k \cdot C_A^n$. После логарифмирования получаем: $\lg v = \lg k + n \cdot \lg C_A$. Порядок реакции n определяют как tg угла наклона прямой в координатах $\lg v$ от $\lg C_A$.

13.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Эксперименты показывают, что с увеличением температуры скорость химической реакции (константа скорости) быстро растет. Согласно приближенному правилу Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается в 2-4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}.$$

где γ - температурный коэффициент скорости реакции; k_{T+10} и k_T - константы скорости реакции соответственно при температурах $T+10$ и T .

При увеличении температуры от T_1 до T_2 правило Вант-Гоффа имеет вид:

$$\gamma^n = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \text{ где } n = \frac{T_2 - T_1}{10}.$$

С. Аррениус (1889) установил более точную зависимость константы скорости химической реакции от температуры:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

где E - энергия активации реакции.

После интегрирования уравнения в интервале температур от T_1 до T_2 получается следующее выражение:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

13.5. Энергия активации. Теория Аррениуса

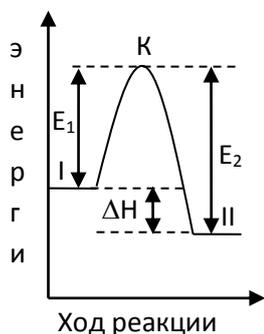


Рис. 13.1. Энергетическая схема химической реакции

На рис. 13.1. изображено изменение энергии реагирующих веществ в ходе экзотермической реакции. Уровень I соответствует исходным веществам, уровень II – продуктам реакции. В ходе реакции энергия системы возрастает до величины, отвечающая точке К, а затем уменьшается до уровня II. В ходе реакции преодолевается энергетический барьер. Величина этого барьера характеризуется той минимальной дополнительной энергией E_1 , которую нужно сообщить исходным веществам, чтобы произошла реакция. Эта

величина называется **энергией активации**. При протекании реакции в обратном направлении энергия активации равна E_2 . Энергия активации - это разность между наименьшим избыточным значением энергии частиц необходимым для осуществления реакции и средним значением энергии исходных веществ. Разность $E_1 - E_2$ равна тепловому эффекту реакции ΔH . Не любое соударение частиц приводит к химической реакции с ними. Для того, чтобы столкновение было результативным частицы должны обладать некоторым значением энергии. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость химической реакции. E_a – не зависит от температуры, а скорость реакции зависит. Чем меньше температура, тем выше средняя энергия исходных веществ, тем больше скорость реакции.

Теория Аррениуса является физической основой правила Вант-Гоффа, поскольку увеличение T на 10° увеличивает число частиц обладающих необходимым для реакции запасом энергии в 2-4 раза.

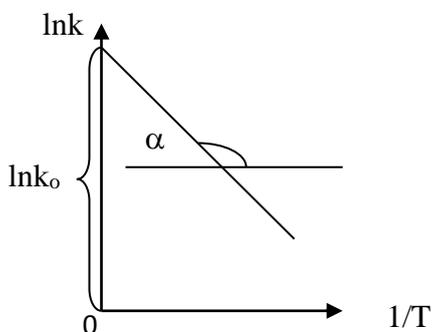
Константа скорости химической реакции связана с величиной энергии активации уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT},$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от природы реагирующих веществ.

Для расчета энергии активации E применяют графический и расчетный методы.

Графический: необходимо построить график в координатах $\ln k$ - $1/T$.



$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{E}{R}$$

$$E = -R \operatorname{tg} \alpha$$

Рис. 13.2. Температурная зависимость константы скорости реакции

Расчетный: если экспериментально найти константы скорости k_1 и k_2 при T_1 и T_2 ,

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \text{ и } k_2 = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1} \text{ и } \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$

Найдем разницу этих уравнений:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E}{RT_1} + \frac{E}{RT_2} \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = R \ln \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right).$$

Для большинства химических реакций энергия активации порядка 30-300 кДж/моль.

13.6. Теории химической кинетики

1) **Теория активных столкновений** была разработана Аррениусом на базе молекулярно-кинетических представлений. Согласно этой теории, для того чтобы между веществами A и B произошла реакция, их молекулы должны столкнуться. Частота столкновений Z пропорциональна произведению концентраций $[A] \cdot [B]$. Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, скорость равнялась бы частоте столкновений. Расчеты показывают, что скорости химических реакций были бы очень высоки. В действительности частота столкновений Z на много порядков больше реальных скоростей химических реакций.

Аррениус предположил, что только активные столкновения молекул приводят к химическому взаимодействию. Под активными столкновениями понимают столкновения, в которых суммарная энергия поступательного движения по линии, соединяющей центры сталкивающихся молекул, больше либо равна некоторой минимальной энергии.

*Минимальная энергия, которая необходима для того, чтобы между молекулами при их столкновении произошло химическое взаимодействие, получило название **энергии активации**.*

Соотношение между константой скорости реакции, частотой столкновений и долей активных столкновений описывает уравнение Аррениуса:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции; Z – частота столкновений (число столкновений в единице объема за единицу времени); E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; T – абсолютная температура, К.

Множитель $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ называют экспоненциальным, он характеризует долю активных столкновений молекул от общего числа. Из уравнения Аррениуса видно, что доля активных столкновений, а значит и константа скорости тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура.

2) **Теория активированного комплекса.** Эту теорию предложили Г. Эйринг и М. Поляни (1935). Основные положения:

- при сближении реагирующих частиц наблюдается почти непрерывный переход из начального состояния в конечное, который протекает через образование переходного комплекса с максимальной потенциальной энергией;

- переходный комплекс находится в равновесии с исходными веществами;

- образованию переходного комплекса является лимитирующей стадией процесса;

- энергия активации представляет собой разность энергий активированного комплекса и средней энергии исходных веществ.

Рассмотрим механизм реакции $A + BC \rightarrow AB + C$

Согласно теории активированного комплекса при сближении атома А с молекулой ВС ослабляется связь В - С и возникает связь А - В. Процесс завершается образованием молекулы АВ и атома С, для чего система должна пройти через активированный комплекс ABC^\ddagger , когда атом В в одинаковой степени принадлежит молекулам ВС и АВ:



Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия «скорость химической реакции». Приведите уравнения для средней и истинной скорости.

2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции.

3. Дайте определение понятиям «частный порядок по компоненту», «общий порядок реакции».

4. Дайте определение понятию «молекулярность реакции». Может ли молекулярность быть больше (меньше) порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?

5. Напишите выражение скорости гомогенной реакции: $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза? (*Ответ:* в 8 раз).

6. Разложение N_2O_5 – реакция первого порядка, константа скорости которой $0,002 \text{ мин}^{-1}$. Определите, какая часть N_2O_5 разложится за 2 часа. (*Ответ:* 21,35 %).

7. Реакция второго порядка, для которой исходные концентрации реагирующих веществ одинаковые, протекает за 10 мин на 25 %. Сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре? (*Ответ:* 30 мин).

8. Как влияет температура на скорость химических реакций?

9. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.

10. Напишите уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса) в дифференциальной форме.

11. Каков физический смысл энергии активации?

12. Какие существуют способы определения энергии активации?

13. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры на 30°C , если температурный коэффициент реакции равен 3? (*Ответ:* в 27 раз).

14. Константа скорости распада пенициллина при температуре 36°C равна $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а при температуре 41°C – $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Вычислить температурный коэффициент реакции. (*Ответ:* $\gamma = 4$).

15. Константа скорости реакции при температуре 300 К равна $0,02 \text{ мин}^{-1}$, а при 350 К – $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Чему равны энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса? (*Ответ:* $E = 59,4 \text{ кДж/моль}$, $k_0 = 4,4 \cdot 10^8$).

16. Сформулируйте основные положения теории активных соударений.

17. В чем сущность теории активированного комплекса?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.

Лекция 14

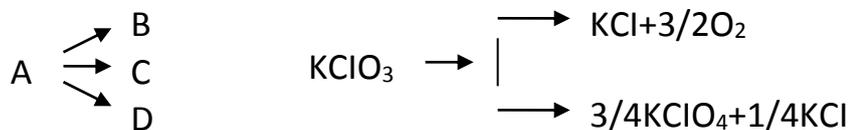
КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

14.1. Параллельные, последовательные, обратимые и сопряженные реакции

Многие реакции имеют дробный или изменяющийся во времени порядок, поскольку они протекают по определенному механизму, включающему более одной стадии. Сложными называются реакции, протекающие в две и более стадии. К ним относятся параллельные, последовательные, обратимые, сопряженные и др. реакции.

1. Параллельные реакции

Параллельными называются такие реакции, которые протекают одновременно в двух или более направлениях:

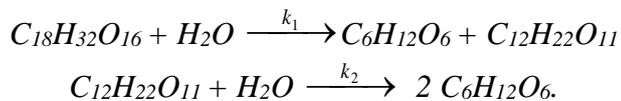


Общая скорость параллельных реакций равна сумме скоростей каждой из этих реакций. Если скорость первой реакции на много превышает скорость второй реакции, то общая скорость приблизительно равна скорости первой реакции: $v_1 \gg v_2$, то $v \sim v_1$ и наоборот $v_2 \gg v_1$, то $v \sim v_2$. Общая скорость параллельных реакций определяется скоростью самой быстрой из них. Таким образом лимитирующей (скорость определяющей) стадией параллельных реакций является самая быстрая стадия.

2. Последовательные реакции

Последовательные (консекутивные) реакции – реакции, которые протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$.

Так, гидролиз трисахаридов протекает в две последовательные стадии. В первой получается дисахарид и моносахарид, а во второй дисахарид расщепляется до моносахарида:



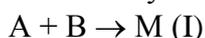
В общем случае число стадий может быть больше двух. Общая скорость последовательной реакции равна разности скоростей первой и второй стадий. Скорость последовательной реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии.

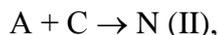
3. Обратимые (двусторонние) реакции

Обратимыми называют реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходное вещество. Такие реакции идут до достижения равновесия.

4. Сопряженные реакции

Сопряженные реакции являются частным случаем таких параллельных реакций





в которых только одно вещество является общим для одновременно идущих реакций. Характерной особенностью сопряженных реакций является то, что одна из реакций (например I) идет лишь тогда, когда одновременно с ней протекает другая реакция (например II), т.е. вторая реакция вызывает (индуцирует) протекание первой.

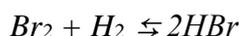
14.2. Цепные реакции

Цепными процессами называются процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляются путём регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

В каждом элементарном акте такого процесса участвует свободный радикал. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ появляется новый радикал.

Свободным радикалом называется нестойкая частица, образующиеся из молекулы в результате разрыва одной или нескольких связей. В частности, радикалом может быть атом. Характерной особенностью радикалов является наличие неспаренных электронов, что обуславливает их высокую активность.

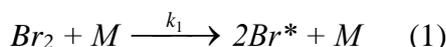
Примером цепной реакции может служить взаимодействие брома с водородом:



Можно выделить три стадии цепного процесса:

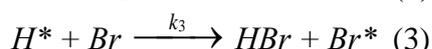
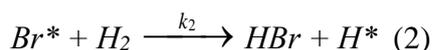
1) Зарождение или инициирование цепи.

Валентно насыщенные молекулы при столкновениях с другими молекулами (M) или вследствие других указанных ранее причин распадаются на свободные радикалы:

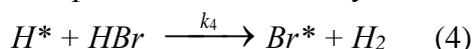


2) Продолжение (развитие) цепи.

Так называется совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продуктов:

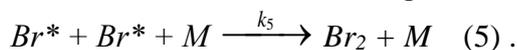


Наряду с этими реакциями по мере накопления HBr увеличивается вероятность взаимодействия очень активного радикала H^* с молекулой HBr :



3) Обрыв цепи.

Это стадия, приводящая к исчезновению свободных радикалов.



Реакция обрыва – следствие рекомбинации свободных радикалов с участием третьей частицы (M), которая поглощает избыточную энергию, выделяющуюся при столкновении.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: горение топлива, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (крекинг), полимеризация и др.

14.3. Фотохимические реакции

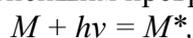
Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света, а так же невидимых лучей близких по длине волны к видимому свету.

Механизмы фотохимических реакций разнообразны. Несмотря на это, во всех случаях выделяют первичные и вторичные фотохимические процессы.

1) Первичные фотохимические процессы

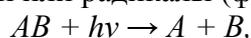
Первичными называются реакции (процессы), непосредственно вызываемые действием света, к ним относятся:

а) возбуждение молекул или атомов, в результате чего образуются менее устойчивые частицы способные к дальнейшим превращениям:

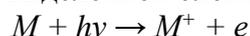


$h\nu$ – световой квант, а M^* - возбужденная молекула.

б) диссоциация молекул на атомы или радикалы (фотолиз):



в) ионизация молекул и атомов с выделением электрона (фотоэффект):



2) Вторичные фотохимические процессы

Вторичными называются реакции, не требующие освещения для своего протекания и называемые поэтому темновыми.

Активные частицы, образованные в первичных реакциях, могут вызывать дальнейшее протекание следующих вторичных процессов:

а) простые или разветвленные цепные реакции,

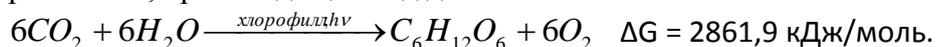
б) обычные стехиометрические реакции с образованием неактивных продуктов,

в) потеря энергии за счет излучения без химической реакции (например, передача энергии молекулам растворителя),

г) рекомбинация, возникших при фотодиссоциации атомов и молекул, причем рекомбинация облегчается молекулами растворителя.

Среди фотохимических реакций выделяют *сенсibilизированные реакции*. **Сенсibilизированными** называются такие реакции, в которых активные частицы могут передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступать в химическую реакцию. Вещества, которые сами не участвуют в фотохимической реакции, но поглощают кванты света и передают их реагентам, называются **сенсibilизаторами**.

Важнейшим фотохимическим процессом является фотосинтез – образование углеводов в растениях, происходящее под действием солнечного света.



Суммарное уравнение реакции механизма не отражает. Действительный механизм фотосинтеза чрезвычайно сложен. Протекает процесс только в присутствии хлорофилла, который поглощает красные, синие и в меньшей степени зеленые лучи. Активированный таким образом хлорофилл содействует образованию из диоксида углерода и воды углеводов, необходимых для роста растений и кислорода. Хлорофилл переводит лучистую энергию в химическую, т.е. является фотосенсibilизатором.

14.4. Основные понятия катализа

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Большинство биологических процессов катализируется и регулируется особыми веществами –

ферментами. Более 90% всей продукции на химических предприятиях основаны на катализе. Это полимеризация, крекинг нефти и многие другие процессы.

Катализ – процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными. Катализаторами могут быть самые разнообразные вещества в любом из трех агрегатных состояний: кислоты, соли, основания, оксиды, металлы, различные органические и органоминеральные соединения, газообразные вещества. В ряде случаев каталитическое действие оказывают всевозможные примеси (например, пыль), поверхность стенок сосуда, а также продукты реакций.

Различают положительный и отрицательный катализ. *Положительным* называют катализ, при котором скорость реакции возрастает. *Отрицательным* (или ингибированием) называют катализ, при котором скорость реакции убывает. Вещество, в присутствии которого скорость уменьшается, называется *ингибитором*.

Каталитическая активность катализаторов определяется изменением скорости реакции в присутствии катализатора. Общим для каталитических процессов является то, что катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия $K = \frac{k_1}{k_2}$. Он одинаково ускоряет прямую и обратную

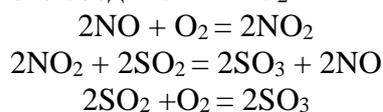
реакцию. Катализатор уменьшает время достижения равновесия. Поэтому можно добиться значительной скорости экзотермических обратимых реакций при невысоких температурах (такие реакции протекают тем полнее, чем ниже температура, но без катализатора недостаточно быстро). Изменение скорости химической реакции под влиянием положительного катализатора объясняется уменьшением энергии активации, т.е. снижением потенциального барьера. При этом образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии и реакция существенно возрастает.

Каталитические процессы бывают двух типов: *гомогенный катализ* (катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе) и *гетерогенный катализ* (катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, и реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, т. е. на поверхности катализатора).

14.5. Гомогенный катализ

В гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. Наиболее часто встречается в растворах. Главное положение теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора.

Например, окисление двуокиси серы кислородом в присутствии окиси азота идет через образование промежуточного соединения NO₂:

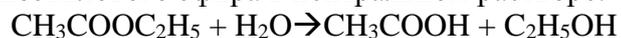


Влияние катализаторов на скорость химической реакции в основном заключается в осуществлении процесса, энергия активации которого ниже, чем энергия активации некаталитического процесса.

Исходя из химической природы катализатора и реагентов, различают автокатализ; кислотно-основной катализ; окислительно-восстановительный катализ; катализ комплексами, металлами и оксидами металлов и др.

Автокатализ. В этом случае катализатором может быть один из продуктов реакции. Примеры автокаталитической реакции:

- восстановление окиси железа водородом $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ катализируется Fe.
- омыление уксусноэтилового эфира в нейтральном растворе:



Катализатором является уксусная кислота, точнее ионы водорода H^+ .

По мере взаимодействия участвует все большее количество катализатора, поэтому скорость постоянно возрастает. Для автокаталитической реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$ скорость образования продукта запишется в виде:

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B,$$

так как скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.

Характерные особенности автокаталитической реакции состоит в том, что:

- реакция идет при переменном возрастающей концентрации катализатора;
- автокаталитическая реакция возможна, если наряду с ней протекает некаталитическая реакция или если к начальному веществу добавить некоторое количество продукта реакции (затравка реакции).

Кислотно-основной катализ. При кислотно-основном катализе возникновение активного комплекса связано либо с переходом от катализатора протона к реагенту, либо с отдачей реагентом протона катализатору.

Механизм кислотно-основного катализа заключается в предварительном взаимодействии реагентов с кислотой или основанием (перенос протона), в результате чего образуется более реакционно-способное соединение по сравнению с исходным. Это соединение далее распадается с образованием конечного продукта реакции, а из регенерированного протона (в сольватированной форме) восстанавливается катализатор (кислота).

Окислительно-восстановительный катализ. При реакциях окислительно-восстановительного катализа образование активного комплекса связано с электронными переходами между катализатором и реагентом.

Металлокомплексный катализ. При металлокомплексном катализе в качестве катализатора используют комплексные соединения. Например, к реакции разложения перекиси водорода высокой активностью обладают комплексные соединения меди с аммиаком – аммиакат меди: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Заменяя аммиак другими аминами, можно в широких пределах изменять активность комплекса. При этом оказывается, что наличие аминного азота и координационное число 4 являются факторами повышения активности. Комплексные соединения катализируют реакции окисления (пирагаллола, аскорбиновой кислоты и др.), гидролиза, гидрирования, полимеризации и др. Комплексы могут вызывать цепные реакции окисления, в которых они являются инициаторами цепей. При наличии в координационной сфере металла нескольких лигандов и замене одного из них из-за делокализации электронов происходит изменение электронной плотности также и на других лигандах и соответственно меняется прочность их связи с металлом. Таким образом, за счет изменения числа и природы лигандов в координационной сфере можно влиять на прочность связи (реакционную способность) лиганда-реагента в комплексе металла.

14.6. Кинетика ферментативных реакций, катализ и кинетика реакций с иммобилизованными ферментами

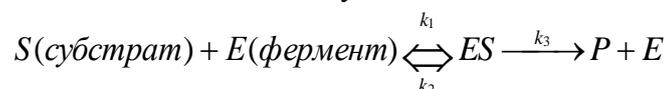
В процессе жизнедеятельности в любом живом организме совершаются сложнейшие и многообразные превращения химических веществ различной природы. Большинство из них протекают с участием биологических катализаторов – ферментов.

Ферментативный катализ существенно отличается от химического катализа:

1) По активности биологические катализаторы в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов.

2) Ферменты обладают значительно большей специфичностью. Каждый из них действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций.

3) В процессе каталитической реакции фермент постепенно разрушается и утрачивает свою активность. Это явление получило название инактивация.



$$v = \frac{k_3 C_S C_E}{C_S + \frac{k_2}{k_1}}$$

где $\frac{k_2}{k_1}$ - величина обратная обычной константе равновесия и называется константой

Михаэлиса K_M . Тогда

$$v = k_3 \frac{C_E}{1 + \frac{K_M}{C_S}}$$

Максимальная скорость достигается тогда, когда концентрация субстрата безгранично растет: $v_{\max} = k_3 C_E$ и тогда

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{C_S}}$$

При $C_S = K_M$ $v = \frac{v_{\max}}{2}$.

K_M – константа диссоциации в реакции образования комплекса фермент – субстрат, и K_M равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной. K_M служит мерой сродства между ферментом и субстратом. Чем меньше K_M , тем больше способность к образованию комплекса ES . Величина константы Михаэлиса для различных систем изменяется от 1 до 10^{-8} . Помимо природы субстрата она зависит от величины pH, температуры и других факторов. Поэтому ее значение приводят для характеристики конкретных фермент-субстратных систем в определенных условиях.

В последние годы интенсивно развиваются исследования свойств иммобилизованных ферментов, т.е. ферментов, закрепленных на твердых носителях, что дает возможность легко отделять катализатор от продуктов реакции и использовать его многократно.

14.7. Адсорбция и гетерогенный катализ

При *гетерогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии. Реакция протекает на поверхности зерен и пор катализатора. В качестве примера можно назвать реакции окисления аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложение пероксида водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или диоксида марганца (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора.

Активность твердого катализатора зависит от свойств его поверхности, температуры, давления и др. Поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются так называемые *активные центры*, на которых главным образом и протекают каталитические реакции.

Процесс гетерогенного катализа можно представить как последовательность нескольких стадий:

- сближение молекул реагирующих веществ;
- ориентация молекул на активных центрах катализатора;
- адсорбция молекул реагирующих веществ и деформация связей в молекуле;
- химическое превращение адсорбированных и активизированных молекул;
- десорбция продуктов реакции;
- удаление продуктов десорбции с поверхности катализатора.

При гетерогенном катализе снижается энергия активации реагирующей системы за счет энергии адсорбции и повышается концентрация реагирующего вещества (или обоих веществ) на границе раздела. В результате скорость химической реакции возрастает.

Вопросы для самоконтроля

1. Классификация сложных гомогенных реакций. Параллельные, последовательные, обратимые и сопряженные реакции.
2. Какие реакции называются цепными? Укажите основные стадии таких реакций.
3. Фотохимические процессы. Первичные и вторичные фотохимические реакции.
4. Сенсibilизированные реакции, сенсibilизаторы.
5. Физико-химические аспекты фотосинтеза, его значение.
6. Дайте определения понятиям «катализ», «катализатор», «ингибитор».
7. Известно, что использование катализатора снижает энергию активации. А как влияет катализатор на равновесие.
8. Гомогенный катализ. Примеры.
9. Примеры автокаталитических процессов.
10. Понятия кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа. Механизм действия указанных катализаторов.
11. Металлокомплексный катализ, катализ металлами и оксидами металлов. Механизм действия указанных катализаторов.
12. Ферментативный катализ. Кинетика ферментативных реакций. Иммунизация ферментов.
13. Сравните активность ферментативных и неорганических катализаторов.
14. Что характеризует константа Михаэлиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
5. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.

Лекция 15

РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

15.1. Образование ионов в водных растворах

Электролитами называются вещества, которые в водном растворе распадаются на ионы. Такой процесс распада вещества на ионы называется электролитической диссоциацией.

При растворении кристаллов происходит их разрушение, что требует затраты энергии. Поэтому растворение должно было бы сопровождаться поглощением теплоты. Если же наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, при котором выделяется в виде теплоты больше энергии, чем ее расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Сольватацией называется взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, в результате которого вокруг молекул или ионов образуется сольватная оболочка. Сольватация – движущая сила процесса растворения. Если растворитель вода, то процесс называется *гидратацией*.

Сольватная (гидратная) оболочка препятствует притяжению ионов и их ассоциации с образованием молекул.

По способности образовывать ионы в растворе электролиты делят на две группы: сильные и слабые. Сильными электролитами называются вещества, практически полностью распадающиеся на ионы. Слабые электролиты частично распадаются на ионы.

15.2. Теория слабых электролитов С. Аррениуса

Является первой теорией (1877 г.), количественно описывающей процесс диссоциации. Она содержит 2 основных положения:

1) *Электролиты распадаются на ионы (катионы и анионы).*

На ионы распадаются не все молекулы, а только их часть. Способность вещества диссоциировать на ионы определяется **степенью электролитической диссоциации α** .

Степенью электролитической диссоциации α называется отношение числа молекул распавшихся на ионы к общему числу молекул. Значение α всегда меньше единицы ($0 < \alpha < 1$).

Степень электролитической диссоциации зависит:

- От природы электролита:

$\alpha = 0$	неэлектролиты
$\alpha < 0,03$	слабые электролиты
$0,03 < \alpha < 0,3$	средние электролиты
$\alpha > 0,3$	сильные электролиты

- От температуры.

С повышением температуры степень электролитической диссоциации увеличивается.

- От концентрации.

С повышением концентрации степень диссоциации уменьшается, и наоборот.

- От присутствия одноименных ионов.

Степень электролитической диссоциации слабого электролита при внесении в его раствор сильного электролита с одноименным ионом уменьшается.

2) Поскольку молекулы не полностью распадаются на ионы, то устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами.

Для электролита АВ уравнение процесса диссоциации можно записать так:



Равновесие может количественно характеризоваться константой равновесия, называемой в данном случае константой диссоциации, которая зависит от природы электролита и температуры, но не зависит от концентрации.

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Для бинарного электролита $[A^+] = [B^-] = \alpha C$, а $[AB] = C(1 - \alpha)$. Тогда константа диссоциации равна:

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Заменив молярную концентрацию разведением ($V = 1/C$, л/моль), получим закон разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

В настоящее время электролиты на сильные и слабые делятся по следующим признакам:

- Слабые электролиты: $0 < \alpha < 1$. Процесс диссоциации является обратимым, и поэтому $K_{\text{дис}} = K_{\text{равн}}$ и она не зависит от концентрации.
- Сильные электролиты: $\alpha = 1$ при любых концентрациях. Процесс диссоциации необратим. Понятие $K_{\text{равн}}$ не применимо и признаком этого является $K_{\text{дис}}$, которая зависит от концентрации.

15.3. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Понятия рН и рОН

Вода является слабым электролитом: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, поэтому ее $K_{\text{дис}}$ запишется так:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому $[H_2O]$ величина постоянная и тогда

$$K_{\text{дис}} [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

Это выражение является ионным произведением воды (K_w). K_w не зависит от концентрации, но существенно зависит от температуры. При $T = 298\text{K}$ $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 1 \cdot 10^{-14}$.

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, поэтому $[H^+] > 10^{-7}$. Для щелочных растворов характерно: $[OH^-] > [H^+]$, и $[H^+] < 10^{-7}$. Такими величинами пользоваться неудобно, поэтому были введены понятия рН и рОН.

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

Если прологарифмировать ионное произведение воды со знаком минус

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14,$$

тогда при температуре 298 К получим:

$$pH + pOH = 14.$$

Кислотность растворов можно охарактеризовать количественно и через величину pH:

- нейтральный раствор $pH = 7$;
- кислый раствор $pH < 7$;
- щелочной раствор $pH > 7$.

15.4. Буферные растворы

Буферными называются растворы, pH которых практически не меняется при разведении, а также при прибавлении небольших количеств кислот или щелочей.

Буферные растворы широко используют в различных химических исследованиях. Буферные растворы имеют большое значение для протекания процессов в живых организмах.

Буферные растворы обычно представляют собой смесь растворов:

а) слабая кислота и соль этой кислоты и сильного основания, например $CH_3COOH + CH_3COONa$;

б) слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты, например $NH_4OH + NH_4Cl$;

в) смесь средних и кислых солей, например $Na_3PO_4 + NaH_2PO_4$.

Меняя концентрацию и соотношение растворов можно получить буферные растворы с различным значением pH.

Расчет pH кислотно-основных буферных растворов производят с помощью следующих уравнений:

$$pH = pK_k + \lg \frac{C_{соли}}{C_{кислоты}}; pK_k = -\lg K_{дис(к-ты)}$$

$$pH = 14 - pK_o - \lg \frac{C_{соли}}{C_{основания}}; pK_o = -\lg K_{дис(осн-ия)}$$

15.5. Термодинамические свойства сильных электролитов

Для сильных электролитов степень диссоциации равна единице, т.е. вещества диссоциируют полностью. Ионы сильного электролита в растворе электростатически взаимодействуют между собой и хаотически движутся. Вокруг каждого иона образуется *ионная атмосфера*, состоящая преимущественно из ионов противоположного знака. Все ионы в растворе равноценны, поэтому каждый ион может быть центром ионной атмосферы и входить в другие ионные атмосферы. При хаотическом движении сфера разрушается и образуется вновь за время релаксации (время, в течение которого сфера не разрушается, если из нее удалить центральный ион). Ионная атмосфера обладает шаровой симметрией, поэтому заряд центрального иона равен по величине и противоположен по знаку заряду сферы.

Ионная атмосфера ограничивает движение ионов, уменьшает силу их взаимодействия и кажущаяся концентрация ионов меньше, чем реальная (ранее был сделан неправильный вывод о неполной диссоциации сильного электролита). Для точного описания состояния раствора и количественных расчетов нужно брать не общую концентрацию вещества, а эффективную концентрацию вещества или иона, в соответствии с которой они проявляют себя в химических реакциях или физико-

химических процессах. Эта величина называется активностью (a). Понятие активности ввел Льюис. Активность – это такая формальная величина, которая, будучи подставленной, в термодинамические уравнения для идеальных растворов делает их применимыми для реальных растворов.

$$a=C \cdot f; f=a/C; f \leq 1; |f| - \text{безразмерная величина.}$$

Коэффициент активности (f) есть мера отклонений свойств реального раствора от идеального. В растворах электролита вещество существует в ионной форме, поэтому следует говорить об активности ионов и коэффициенте активности ионов.

$$\begin{aligned} a &= C \cdot f, a - \text{общая активность;} \\ a_+ &= C_+ \cdot f_+ - \text{активность катионов;} \\ a_- &= C_- \cdot f_- - \text{активность анионов;} \\ C_+ &= \nu_+ \cdot C; C_- = \nu_- \cdot C, \end{aligned}$$

где C – общая концентрация электролита; C_+ и C_- – концентрация катионов и анионов соответственно; ν_+ и ν_- – число катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Так как нельзя приготовить раствор, содержащий только катионы или только анионы, то нельзя определить активность анионов или активность катионов, поэтому введена среднеионная активность: $a_{\pm} = C \cdot L \cdot f_{\pm}$;

L – характеризует тип электролита и не зависит от его природы.

Среднеионный коэффициент активности f_{\pm} можно определить экспериментально и теоретически.

Теория Дебая-Хюккеля дает уравнение для расчета среднеионного коэффициента активности в первом приближении (применимо для растворов с концентрацией до 0,01M):

$$\begin{aligned} \lg f_{\pm} &= -\frac{1,826 \cdot 10^{-6}}{(\epsilon T)^{3/2}} \cdot Z_+ \cdot |Z_-| \sqrt{I} \\ \lg f_{\pm} &= -A \cdot Z_+ \cdot |Z_-| \sqrt{I} \end{aligned}$$

A – зависит от диэлектрической проницаемости (ϵ) и температуры (T).

Для 1:1 валентных: $\lg f_{\pm} = -0,507 \cdot Z_+ \cdot |Z_-| \sqrt{I}$, что хорошо согласуется с экспериментом. Ионная сила раствора I – это напряженность электрического поля, создаваемого в объеме раствора. Она учитывает электростатическое взаимодействие между ионами в растворе и является мерой насыщенности раствора.

$$I = 0,5 \sum C_i \cdot z_i^2,$$

где C_i и z_i – концентрация и заряд иона.

Теория Дебая-Хюккеля хорошо описывает состояние растворов сильных электролитов до концентрации 0,01 моль/л. При больших концентрациях возникает существенная погрешность. Причины: 1) при малых расстояниях между ионами возникает не только электростатическое взаимодействие, но образуются ассоциаты и комплексы; 2) становится важной не только диэлектрическая проницаемость растворителя, но и его молекулярная структура; 3) играет роль не только заряд иона, но и его радиус.

Вопросы для самоконтроля

1. Образование ионов в водных растворах. Что такое сольватация или гидратация ионов?
2. Основные положения теории слабых электролитов Аррениуса.
3. Дайте определение степени электролитической диссоциации. Как зависит степень электролитической диссоциации от температуры, концентрации?

4. Как изменится степень электролитической диссоциации гидроксида аммония, если к его раствору добавить хлорид аммония?
5. Что такое константа диссоциации? От чего она зависит? Приведите выражения констант диссоциации угольной кислоты, диссоциирующей ступенчато?
6. Какая величина (степень диссоциации или константа диссоциации) более объективно характеризует силу электролита? Ответ поясните.
7. Ионное произведение воды. Понятия рН и рОН. Связь рН и рОН при температуре 298 К.
8. Приведите выражение закона разведения Оствальда.
9. Какие растворы называются нейтральными и кислыми с точки зрения концентрации ионов H^+ ?
10. Что такое буферные растворы? Назовите типы буферных растворов.
11. Вычислить рН и концентрацию раствора изомасляной кислоты ($K_{дис} = 1,42 \cdot 10^{-5}$) при температуре 298 К, если степень диссоциации ее равна $\alpha = 0,01$.
12. Введите понятия ионная атмосфера, активность, коэффициент активности и ионная сила раствора.
13. Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля.
14. Вычислите среднеионный коэффициент активности 0,002 М раствора хлорида цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие с лабораторным практикумом / Т.В. Шнее, С.Э. Старых, М.Ж. Будажапова, И.Б. Немировская, В.Т. Семко, Т.А. Федорова. – М.: ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. – 140 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 16

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

16.1. Абсолютная скорость движения ионов

При наложении внешнего электрического поля на хаотичное тепловое движение ионов накладывается ориентированное поступательное движение к поверхности электродов. На скорость передвижения катионов (v_k) и анионов (v_a) влияют:

- размер иона: чем меньше ион (гидратированный ион), тем он более подвижен;
- заряд иона: скорость движения тем больше, чем выше его заряд;
- напряженность электрического поля E (отношение разности потенциалов между электродами к расстоянию между ними); чтобы исключить влияние этого фактора, принято сравнивать абсолютные скорости движения ионов (U_+ , U_-). *Абсолютной скоростью иона называют скорость его передвижения в поле с напряженностью*

$$IB/m: U_+ = \frac{v_k}{E}; U_- = \frac{v_a}{E}; [(m/c):(B/m) = m^2/(B \cdot c)].$$

- концентрация электролита: с уменьшением концентрации электролита в растворе абсолютные скорости ионов растут;

- температура: при более высокой температуре скорость иона возрастает, так как снижается вязкость раствора;

- аномально высокими значениями абсолютных скоростей в водных растворах обладают ионы H_3O^+ и OH^- . Это принято объяснять особым механизмом движения этих ионов в водных растворах – *эстафетным*. Между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды H_2O , а также гидроксид-ионами OH^- и H_2O происходит обмен H^+ . Эти процессы протекают с огромной скоростью – средняя продолжительность существования иона составляет около 10^{-11} с. В отсутствие внешнего поля такой обмен протекает в любых направлениях; под действием электрического поля передача ионов H^+ происходит направленно.

В растворах электролитов носителями заряда являются как катионы, так и анионы. Для оценки участия данного вида ионов в переносе электричества пользуются понятием *числа переноса ионов*. **Числом переноса ионов** называется отношение количества электричества, перенесенного ионами данного вида, к общему количеству электричества, прошедшего через электролит, т. е. числа переноса показывают долю электричества, переносимую данным видом ионов.

Для бинарного электролита числа переноса для катиона и аниона выражаются

следующими уравнениями: $t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$, $t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$.

16.2. Электролитическая проводимость

Для характеристики растворов электролитов используют удельную электропроводность (κ), представляющую собой величину, обратную удельному сопротивлению (ρ).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS}, \left[\frac{m}{Om \cdot m^2} = Om^{-1} \cdot m^{-1} = \frac{Cm}{m} \right],$$

где R – сопротивление электролита, Om ; S – площадь электродов, m^2 ; l – расстояние между электродами, m .

Удельной электропроводностью называется электропроводность столба жидкости между электродами площадью 1 м^2 , находящимся на расстоянии 1 м .

Удельная электропроводимость растворов электролитов зависит от концентрации раствора, температуры, давления, скорости движения ионов и заряда ионов (природы растворителя и природы электролита).

Влияние концентрации раствора. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для различных электролитов проходит через максимум. В очень разбавленных растворах взаимодействия между ионами практически отсутствуют, поэтому с увеличением концентрации удельная электропроводность возрастает. При дальнейшем увеличении концентрации раствора понижение удельной электропроводности слабых электролитов обусловлено главным образом уменьшением степени электролитической диссоциации электролита. Сильные электролиты в растворах при всех концентрациях диссоциированы полностью ($\alpha = 1$). Для них уменьшение электропроводности объясняется межмолекулярными взаимодействиями.

Влияние температуры. Повышение температуры на 1° увеличивает удельную электропроводность на 2-2,5%. Это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением гидратации ионов, а для растворов слабых электролитов увеличением их степени диссоциации.

Влияние давления. В растворах слабых электролитов диссоциация молекул электролита на ионы увеличивает объем раствора. Поэтому повышение давления в соответствии с принципом смещения подвижного равновесия Ле-Шателье-Брауна должно уменьшать степень диссоциации электролита и, следовательно, электропроводность. Заметное влияние на электропроводность слабого электролита оказывает только давление порядка сотен и тысяч атмосфер. Например, повышение давления до 2000 атм. уменьшает α для уксусной кислоты на 40%.

При изучении электропроводности растворов целесообразно пользоваться эквивалентной электропроводностью (λ).

Эквивалентной электрической проводимостью λ называется электропроводность столба жидкости, содержащегося 1 кг-экв электролита, заключённого между электродами, площадью 1 м^2 и находящимися на расстоянии 1 м друг от друга; [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-экв}^{-1}$].

Связь между эквивалентной λ и удельной α электропроводностью определяется соотношением:

$$\lambda = \alpha / C,$$

где C – концентрация электролита ($\text{кмоль/м}^3, \text{кг-экв/м}^3$).

Кроме эквивалентной электропроводности в электрохимии используется также молярная электропроводность, когда раствор содержит 1 кмоль растворённого вещества.

С увеличением разведения ($1/C$) эквивалентная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов возрастает и достигает некоторого предельного значения, которое называется электропроводностью при бесконечном разведении (λ_∞).

При этом для сильных электролитов наблюдается сначала резкое увеличение λ , затем электропроводность изменяется мало. Для слабых электролитов наблюдается медленный, но непрерывный рост эквивалентной электропроводности.

Для слабых электролитов отношение эквивалентной электропроводности к эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении равно степени диссоциации:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha$$

Для растворов сильных электролитов при расчёте зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации (С) применяется уравнение Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

где А - константа при данной температуре и для данного растворителя, значение которой тем выше, чем больше заряд ионов, на которые распадается молекула электролита.

Уравнение Аррениуса: $\lambda = Fa(U_k + U_a)$ (где F- число Фарадея, α – степень электролитической диссоциации) показывает, что молярная электропроводность растворов зависит от абсолютных скоростей движения катиона и аниона.

Ф.Кольрауш экспериментально показал, что в предельно разбавленных растворах электролитов каждый ион вносит свой независимый вклад в молярную электропроводность:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-},$$

где λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} - эквивалентная (или молярная) электропроводность катиона и аниона при бесконечном разведении и называются электролитическими подвижностями. Закон был открыт Кольраушем в 1879 г: эквивалентная (молярная) электропроводность бинарного электролита при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона.

При $C \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 1$ уравнение Аррениуса принимает следующий вид:

$$\lambda_{\infty} = F(U_k + U_a) = F U_k + F U_a, \text{ т.е. } \lambda_{\infty}^{+} = F U_k \text{ и } \lambda_{\infty}^{-} = F U_a$$

Отсюда электролитическая подвижность иона равна произведению числа Фарадея на абсолютную скорость движения иона.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется абсолютной скоростью движения ионов?
2. Почему абсолютные скорости движения ионов гидроксония и гидроксид-иона выше скоростей других ионов? Почему механизм движения этих ионов называется эстафетным?
3. Что называется числом переноса? Напишите связь между числами переноса катионов и анионов и скоростями их движения.
4. Понятие удельной электрической проводимости. Факторы, влияющие на величину удельной электропроводности.
5. Эквивалентная электропроводность и связь ее с удельной электрической проводимостью. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения.
6. Напишите уравнение зависимости эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации.
7. Покажите связь между эквивалентной электропроводностью и абсолютными скоростями движения ионов. Выведите уравнение Аррениуса
8. Сформулируйте закон независимого движения ионов (закон Кольрауша). Что такое электролитическая подвижность ионов и как она связана с абсолютной скоростью движения ионов?
9. Вычислить числа переноса ионов H_3O^{+} и Cl^{-} для водного раствора HCl, если при 25°C $\lambda_{\infty}(H_3O^{+}) = 349,8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{моль}$; $\lambda_{\infty}(Cl^{-}) = 76,3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.
10. Вычислить эквивалентную электропроводность $\lambda(CH_3COONH_4)$ раствора ацетата аммония при бесконечном разведении и 25°C, если в тех же условиях эквивалентные электропроводности ионов Cl^{-} и Na^{+} и водных растворов хлорида аммония и ацетата натрия

имеют следующие значения: $\lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 76,3$; $\lambda_{\infty}(\text{Na}^+) = 50,1$; $\lambda_{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 149,8$; $\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

11. Раствор слабой кислоты НА при температуре 298 К и разведении 32 л/моль имеет эквивалентную электропроводность $9,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, а при бесконечном разбавлении она равна $389 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие с лабораторным практикумом / Т.В. Шнее, С.Э. Старых, М.Ж. Будажапова, И.Б. Немировская, В.Т. Семко, Т.А. Федорова. – М.: ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. – 140 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 17

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭДС

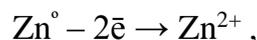
17.1. Электрохимическая цепь. Элемент Даниэля-Якоби

Электродом называется совокупность двух контактирующих фаз металл – электролит или полупроводник – электролит.

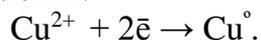
Электрохимической цепью называется совокупность последовательно соединенных проводников, из которых хотя бы один является проводником второго рода, т.е. электролитом.

Многие химические реакции являются окислительно-восстановительными. Например, при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата меди самопроизвольно протекает реакция $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$, в результате которой атомы цинка окисляются, а ионы меди восстанавливаются. При таком проведении процесса энергия химической реакции превращается в тепловую энергию, но если провести процессы окисления и восстановления отдельно и осуществить передачу электронов через внешнюю цепь, можно использовать энергию химической реакции для совершения работы. В этом случае электрохимическая цепь действует как источник тока.

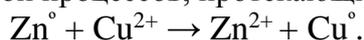
Гальваническими элементами называются электрохимические цепи, которые дают возможность получать ток за счет самопроизвольно протекающих в обычных условиях химических реакций. Одним из наиболее простых гальванических элементов является элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух электродов – цинкового и медного, погруженных в соответствующие растворы сульфатов цинка и меди, и соединенных солевым агар-агаровым мостиком. Цинковый электрод по отношению к медному заряжается отрицательно. При замыкании внешней цепи цинк растворяется, происходит реакция окисления:



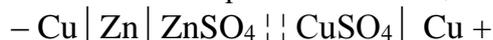
а на медном электроде - восстановления:



Общий процесс является суммой процессов, протекающих на отдельных электродах:



Принята следующая форма записи электрохимической цепи:



Слевой стороны записывается отрицательный электрод, справа – положительный. В электроде сначала записывается металл, который сплошной чертой отделяется от раствора. Положительный электрод записывается в обратном порядке. Между двумя растворами ставится линия штриховая в присутствии диффузионного потенциала, и две таких линии, если диффузионный потенциал отсутствует ($\Delta\varphi_{\text{диф}} = 0$).

Электрохимическая цепь называется правильно разомкнутой, если она начинается и заканчивается одним и тем же металлом. Металл, с помощью которого правильно замыкается цепь, может быть записан и слева, и справа в зависимости от природы цепи. На практике это достигается за счет использования одинаковых контактов, чаще всего медных.

17.2. ЭДС гальванического элемента. Скачок потенциала на границе фаз

Электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической цепи равна разности потенциалов на концах правильно разомкнутой равновесной цепи. ЭДС обозначают E , которую рассчитывают по формуле: $E_{ц} = E_{+} - E_{-}$, где E_{+} и E_{-} - потенциал положительного и отрицательного электродов соответственно. ЭДС цепи отражает все процессы, происходящие на границе раздела фаз в равновесной цепи.

При контакте любых двух фаз на границе их раздела возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из равных по величине и противоположных по знаку электрических зарядов. На границе раздела фаз возникает разность электрических потенциалов (скачок потенциала). Скачки потенциала возникают на границах: 1) $Me_1 - Me_2$; 2) $Me - \text{раствор}$; 3) $\text{раствор 1} - \text{раствор 2}$. Механизм образования ДЭС различен и зависит от природы граничащих фаз.

Контактный потенциал, или **контактная разность потенциалов**, возникает на границе металл – металл и определяется разностью работ выхода электрона, которая может иметь значительную величину (до нескольких вольт). На границе происходит обмен электронами до установления равновесия: $\bar{e} (Me_1) \rightleftharpoons \bar{e} (Me_2)$.

Рассмотрим процессы, протекающие на поверхности раздела двух растворов электролитов (раствор1-раствор2).

А) $HCl (C_1) \parallel HCl (C_2)$. Причем концентрация C_1 меньше концентрации C_2 .

На границе двух растворов происходит направленное движение частиц под действием градиента концентрации. Диффундируют H^+ и Cl^- из более концентрированного в разбавленный раствор, но скорость их движения разная ($\lambda_{H^+}^{\infty} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}$; $\lambda_{Cl^-}^{\infty} = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}$). Это означает, что за единицу времени ионы водорода перенесут положительные заряды на большее расстояние. В результате на границе двух растворов возникает пространственное разделение зарядов. Скачок потенциалов на этой границе называется **диффузионным потенциалом** ($\Delta\varphi_{\text{диф}} = 0$).

Таким образом, необходимым условием диффузионного потенциала является градиент (разность) концентрации, достаточным условием - наличие различия в значениях подвижностей ионов.

Б) $KCl (C_1) \parallel KCl (C_2)$. Концентрация C_1 меньше концентрации C_2 .

Диффундируют H^+ и Cl^- с одинаковой скоростью ($\lambda_{K^+}^{\infty} = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}$; $\lambda_{Cl^-}^{\infty} = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}$). Пространственного разделения зарядов не происходит и диффузионный потенциал равен нулю. Это явление используется для элиминирования (уничтожения) диффузионного потенциала. Для этой цели применяют так называемые солевые мостики, т.е. соединяют электродные растворы трубкой с концентрированным раствором электролита, не участвующего в электродных процессах. Подвижности катиона и аниона этого электролита должны иметь близкие величины (KCl, NH_4NO_3). Уменьшение диффузионного потенциала объясняется тем, что ионы концентрированного раствора проводят почти весь ток в зонах соприкосновения, а подвижности катиона и аниона практически одинаковы.

Скачок потенциала на границе металл – раствор его соли. При погружении металлической пластинки в раствор его соли возможен переход иона металла из металла в раствор или из раствора в металл. Рассмотрим границу $Ag/AgNO_3$.

Энергетическое состояние Ag в двух фазах может быть различно, оно определяется величиной электрохимического потенциала: $\tilde{\mu}_{Ag^+}^p = \mu_{Ag^+}^p + z_i F \varphi^p$ и $\tilde{\mu}_{Ag^+}^{Me} = \mu_{Ag^+}^{Me} + z_i F \varphi^{Me}$ (где μ_i - химический потенциал; z_i - заряд иона; φ - электрический потенциал).

Ион самопроизвольно переходит из фазы с большим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом.

а) $\tilde{\mu}_{Ag^+}^p < \tilde{\mu}_{Ag^+}^{Ag}$. Ионы серебра переходят из раствора в металл. Поверхность заряжается положительно и притягивает противоионы NO_3^- . Возникает двойной электрический слой: $+|-$.

б) $\tilde{\mu}_{Ag^+}^p > \tilde{\mu}_{Ag^+}^{Ag}$. На поверхности Me возникает избыточный отрицательный заряд и притягивает ионы серебра из раствора. Также образуется ДЭС, но другой, $-|+$.

в) $\tilde{\mu}_{Ag^+}^p = \tilde{\mu}_{Ag^+}^{Ag}$. Переход ионов невозможен и ДЭС не возникает. Заряд поверхности металла равен нулю. Такой раствор называется нулевым, а потенциал – потенциалом нулевого заряда ($E_{q=0}$).

Таким образом, величина и знак скачка потенциала на границе металл – раствор соли зависят от природы металла, активности ионов в растворе и температуры.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятиям электрод, электрохимическая цепь, ЭДС гальванической цепи.
2. Какие электрохимические цепи называются гальваническими элементами? Элемент Даниэля – Якоби.
3. Природа возникновения двойного электрического слоя на границе металл – раствор.
4. Контактный и диффузионный потенциал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 256 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие с лабораторным практикумом / Т.В. Шнее, С.Э. Старых, М.Ж. Будажапова, И.Б. Немировская, В.Т. Семко, Т.А. Федорова. – М.: ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. – 140 с.

Лекция 18

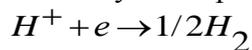
ПОНЯТИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

18.1. Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов

Измерение абсолютного значения электродного потенциала экспериментально неосуществимо. При практическом измерении ЭДС гальванического элемента потенциал одного из электродов условно принят за нуль. Международным эталоном сравнения электродных потенциалов является стандартный водородный электрод – платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью, насыщенная газообразным водородом под давлением в 0,1 МПа (1 атм) и опущенная в раствор, в котором активность ионов водорода 1 г-ион/л. Электрохимическая схема стандартного электрода:

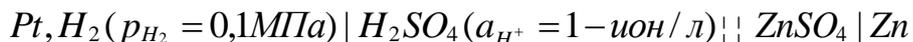


На водородном электроде протекает следующая реакция:



Электродный потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль при всех температурах.

Для определения электродного потенциала составляют гальваническую цепь из двух полуэлементов: стандартного водородного электрода и измеряемого электрода, например цинкового:



ЭДС такой цепи равна электродному потенциалу измеряемого электрода при условии, что диффузионный потенциал отсутствует. При активности потенциалобразующих ионов в растворе равных 1 г-ион/л, электродный потенциал называют *стандартным* и обозначают E° . Потенциалу исследуемого электрода приписывают знак «+», если в цепи с водородным электродом на исследуемом электроде идет процесс восстановления, а на водородном электроде – окисление. Если на исследуемом электроде идет окисление, то ему приписывают знак «-». При использовании стандартного электрода в схеме цепи его всегда записывают слева независимо от знака.

Водородная шкала потенциалов является термодинамической шкалой. Она позволяет по соотношению электродных потенциалов и их знаков определить направление самопроизвольной реакции в цепи.

18.2. Зависимость потенциала электрода от концентрации потенциалопределяющих ионов. Формула Нернста

Потенциалопределяющими называются те ионы, относительно которых обратим электрод, т.е. ионы, которые участвуют в электродном процессе.

Электродный потенциал электрода определяется по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

E° - стандартный электродный потенциал, F -постоянная Фарадея (96500 Кл); n - число электронов, участвующих в равновесии; R - универсальная газовая постоянная (8,316 Дж/моль·К); a_{Ox} и a_{Red} - активность ионов в растворе; T -температура, К. Заменяя

в уравнении R и F числовыми значениями и переходя к десятичным логарифмам ($\ln x = 2,303 \lg x$) при температуре $T = 298 \text{ K}$, получим:

$$E = E^\circ + \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{n \cdot 96500} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$[nF] = \text{Кл/моль}$, $[\text{Дж}] = \text{В} \cdot \text{А} \cdot \text{с}$, $[\text{Кл}] = \text{А} \cdot \text{с}$; $RT/nF = \text{В} \cdot \text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{К} \cdot \text{моль/моль} \cdot \text{К} \cdot \text{Кл} = \text{В}$.

18.3. Классификация электродов по типу электродного процесса и назначению

По типу электродного процесса электроды делятся на электроды I рода, электроды II рода и окислительно-восстановительные.

Электроды I рода представляют собой металл, погруженный в раствор своей соли. Например, Cu в CuSO_4 . Схема записи: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ$.

На этом электроде идет реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^\circ$, которая определяет потенциал электрода. Потенциалопределяющие ионы – ионы Cu^{2+} . Для медного электрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

Если металл присутствует в чистом виде, а не в виде сплава или амальгамы, то $a_{\text{Cu}} = 1$ и $n = 2$. Тогда

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

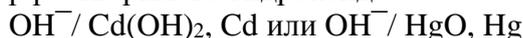
Рассчитать активность можно по формуле: $a_{\pm} = m L f_{\pm}$, где f_{\pm} – среднеионный коэффициент активности (справочная величина или рассчитывается по уравнению Дебая-Хюккеля).

Если металл в виде сплава или амальгамы, то $a_{\text{Cu}} \neq 1$. Например, амальгама меди в растворе сульфата меди: Cu (Hg) в CuSO_4 . Твердый раствор Cu в Hg называется амальгамой, значит Cu имеет какую-то концентрацию и потенциал медного электрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu(Hg)}}}$$

Электроды II рода:

- 1) Металл, покрытый труднорастворимой солью и опущенный в раствор, содержащий анион этой соли. Например, хлоридсеребряный электрод: $\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}$.
- 2) Металл, покрытый труднорастворимым гидроксидом или оксидом металла и опущенный в раствор растворимого гидроксида:



Рассмотрим хлоридсеребряный электрод: губчатое серебро, поверхность которого покрыта хлоридом серебра и погружено в раствор хлорида калия.

Электродная реакция: $\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^\circ + \text{Cl}^-$; уравнение для электродного потенциала:

$$E_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = E^\circ + 0,059 \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Для твердых фаз: $a_{AgCl} = 1$, $a_{Ag} = 1$. Тогда $E_{Cl^- / AgCl, Ag} = E^\circ - 0,059 \lg a_{Cl^-}$.

Потенциал зависит от активности анионов, т.е. потенциалопределяющими ионами являются Cl^- . Хлоридсеребряный электрод имеет большое значение в электрохимии. При использовании насыщенного раствора KCl электрод очень длительное время сохраняет постоянное значение потенциала ($E = 0,201$ В), поэтому используется в качестве электрода сравнения.

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой инертный металл (*Pt*), погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы. Потенциал их определяется:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

В этих электродах Pt не участвует в электродном процессе, она служит только токоотводом. Окислительно-восстановительные электроды бывают двух типов:

- Простые Ох/Red электроды. Такие электроды, в которых окисленная и восстановленная формы представляют собой простые ионы металлов.

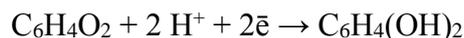
Например: $Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$. На этом электроде протекает реакция: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

$$E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = E^\circ + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

- Сложные Ох/Red электроды. В них окисленная и восстановленная формы представляют собой сложные кислородосодержащие соединения (ионы или молекулы) и при реакции окисления или восстановления принимают участие либо ионы водорода, либо OH^- .

Пример, хингидронный электрод. Хингидрон представляет собой труднорастворимое соединение хинона и гидрохинона в соотношении 1:1, так называемая эквимолекулярная смесь.

В растворе между хиноном и гидрохиноном протекает окислительно-восстановительная реакция:



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{C_6H_4O_2} \cdot a_{H^+}}{a_{C_6H_4(OH)_2}}$$

т. к. $a_{C_6H_4O_2} = a_{C_6H_4(OH)_2}$, то

$$E = E^\circ + 0,059 \lg a_{H^+} = E^\circ - 0,059 pH$$

Для того чтобы измерить pH нужно собрать цепь, в которой 2-ой электрод не зависит от активности H^+ (например, хлоридсеребряный)



$$E_{цепи} = E_+ - E_- = E^\circ_{хинг} - 0,059 pH - 0,201 \Rightarrow pH = \frac{E^\circ_{хинг} - (E_{цепи} + 0,201)}{0,059}$$

Измеряемая величина: $E_{цепи} + 0,201$. Хингидронный электрод позволяет измерить pH растворов до 8. В более щелочных средах и в присутствии сильных окислителей окислительно-восстановительное равновесие смещается и $a_{C_6H_4O_2} \neq a_{C_6H_4(OH)_2}$, поэтому точно определить pH невозможно. Этот электрод используется в тех случаях, когда в растворе присутствуют ионы фтора, разъедающие стекло. Электрод легко готовится.

Для определения pH среды применяются электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода: **водородный электрод, стеклянный электрод**.

Вопросы для самоконтроля

1. Механизм возникновения электродного потенциала. Шкала электродных потенциалов.
2. Расчет потенциала электрода. Стандартный электродный потенциал. Формула Нернста.
3. Устройство и назначение нормального водородного электрода.
4. Классификация электродов. Электроды I и II рода.
5. Напишите уравнение Нернста для потенциала электрода I рода. От чего зависит значение и знак потенциала такого электрода?
6. Хлоридсеребряный электрод. Электроды сравнения.
7. Окислительно-восстановительные электроды.
8. Хингидронный электрод. Запишите формулу Нернста для хингидронного электрода. С помощью какой электрохимической цепи можно измерить рН раствора.
9. Стекланный электрод. Его преимущества и недостатки.
10. Какие электроды можно применять в качестве индикаторных при измерении рН водных растворов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие с лабораторным практикумом / Т.В. Шнее, С.Э. Старых, М.Ж. Будажапова, И.Б. Немировская, В.Т. Семко, Т.А. Федорова. – М.: ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. – 140 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Лекция 19

НОРМАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ВЕСТОНА. КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

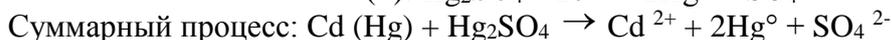
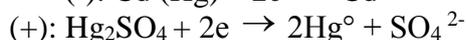
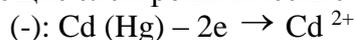
19.1. Элемент Вестона

Нормальный элемент Вестона представляет собой стеклянный H-образный сосуд. Положительный электрод – ртуть, контактирующая с пастами из кристаллов сульфата ртути (I) Hg_2SO_4 и гидрата сульфата кадмия $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. В качестве отрицательного электрода используется 8...12,5%-я амальгама (раствор в ртути) кадмия, контактирующая с пастой из кристаллов гидрата сульфата кадмия $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. Электролитом является насыщенный раствор сульфата кадмия CdSO_4 .

Элемент Вестона схематически записывается следующим образом:



В элементе протекают следующие электрохимические процессы:



ЭДС такого элемента будет определяться концентрациями $\text{Cd}(\text{Hg})$ и Hg_2SO_4 . Так как CdSO_4 насыщенный, то величина ЭДС остается практически постоянной (до десятилетия). ЭДС этого элемента практически не зависит от температуры $dE/dT = -4,02 \cdot 10^{-5}$ В/град, поэтому элемент Вестона используют в качестве эталона ЭДС во многих компенсационных методах.

19.2. Методы измерения ЭДС

ЭДС цепи нельзя измерить с помощью обычного вольтметра, так как обычный вольтметр обладает небольшим сопротивлением и через него протекает ток.

Для того чтобы не было омического падения можно использовать:

1) Вольтметры с большими входными сопротивлениями (это цифровые вольтметры $R = 10^9 - 10^{11}$ Ом), высокоомные вольтметры.

2) *Компенсационный метод*. ЭДС равна разности потенциалов на концах правильно разомкнутой равновесной цепи. Состояние разомкнутой цепи имитируется в момент компенсации измеряемой ЭДС с помощью внешней ЭДС, имеющей определенное значение и подсоединенной к деревянной линейке с одной стороны. Измерение

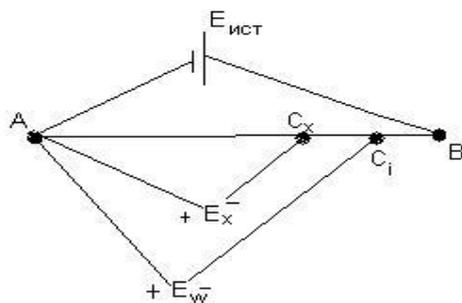


Рис. 19.1. Схема измерения ЭДС компенсационным методом

производят на деревянной линейке с градуировкой, на которую натянут провод длиной АВ, имеющий одинаковое сопротивление по всей длине. С другой стороны подсоединяется ячейка “+” к “+” и “-” к “-”. ЭДС источников взаимно вычитается. $E_{\text{ист}}/AB$ – величина, равная падению напряжения на каждом сантиметре. В момент компенсации ток не идет, поэтому $E_{\text{ист}}/AB \cdot AC = E_x$. В этой формуле неизвестна

$E_{\text{ист}}/AB$. Эту величину находят из калибровки. Для того, чтобы провести калибровку в цепь включают элемент Вестона с известной ЭДС. $E_{\text{ист}}/AB \cdot AC_1 = E_w$. С помощью элемента Вестона проводят калибровку таким образом, чтобы $E_{\text{ист}}/AB = E_w/AB = 1$ мВ/Ом. $E_w = 1,0183$ В = 1018,3 мВ, тогда $AB = 1018,3$ Ом. В результате получаем $1 \text{ Ом} = 1$ мВ.

19.3. Классификация гальванических элементов

Гальванические элементы разделяют по двум признакам:

- по характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия гальванического элемента. Это может быть или химическая реакция, или выравнивание концентраций двух растворов одного и того же электролита. Это **химические и концентрационные гальванические элементы**.

- по наличию или отсутствию жидкостного соединения между двумя растворами гальванического элемента. При наличии жидкостного соединения гальванический элемент (или цепь) называется цепью с переносом. Если жидкостное соединение отсутствует, имеем **цепь без переноса**.

Концентрационные элементы построены из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы с разной активностью потенциалопределяющих ионов. Например, концентрационной цепью с переносом является цепь, состоящая из двух серебряных электродов:



ЭДС в таких элементах возникает за счёт работы выравнивания концентраций в обоих растворах. Единственным результатом суммарного процесса $Ag^+(a_2) \rightarrow Ag^+(a_1)$ является перенос растворённого вещества $AgNO_3$ из правого раствора в левый, т.е. из более концентрированного в более разбавленный. Этот процесс является самопроизвольным и поэтому сопровождается уменьшением изобарного потенциала ($\Delta G < 0$). Посредством диффузии он может протекать необратимо без совершения работы; в элементе же он протекает обратимо, в результате чего получается работа электрического тока.

Примером концентрационной цепи без переноса является амальгамный элемент, у которого электродами являются две амальгамы с различной концентрацией растворённого металла, погруженные в один и тот же электролит, например,



где $a_2 > a_1$ – активности Zn в амальгамах. Растворение цинка из амальгамы в левом электроде: $Zn(a_2) - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ и восстановление цинка из раствора на положительно заряженной амальгаме: $Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn(a_1)$ приводят к процессу: $Zn(a_2) \rightarrow Zn(a_1)$. ЭДС элемента определяется:

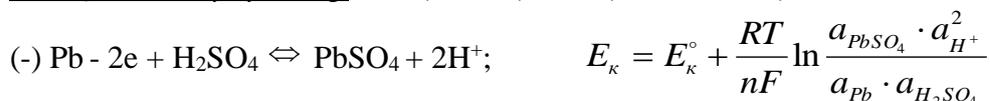
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Примером химического элемента является элемент Даниэля-Якоби.

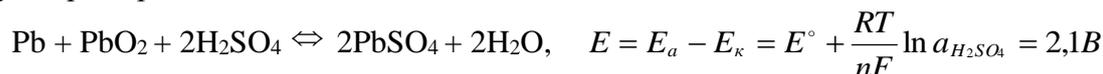
Химические цепи применяются в качестве источника тока. Химические источники тока делятся на необратимые (батарея) и обратимые (аккумуляторы). Аккумуляторами называются такие гальванические элементы, которые допускают многократное использование. Токообразующие вещества в аккумуляторах могут регенерироваться при пропускании через аккумулятор постоянного электрического тока от другого

источника. Процесс регенерации активных веществ называют заряджением (зарядом) аккумулятора.

Свинцовый аккумулятор: $- \text{Pb} | \text{PbSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2, \text{PbSO}_4 | \text{Pb} +$.



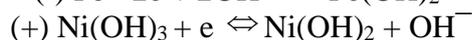
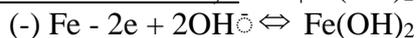
Суммарная реакция:



При заряджении аккумулятора этот процесс протекает справа налево. ЭДС свинцового аккумулятора достигает 2,1 В. Это одно из наиболее высоких значений ЭДС для водных растворов.

Основные недостатки свинцового аккумулятора - малая удельная емкость (на единицу массы) и сравнительно небольшой срок службы, главным образом из-за постепенной сульфатации электродов (неполного превращения PbSO_4 в Pb и PbO_2 при заряде аккумулятора).

Щелочной аккумулятор (железоникелевый): $- \text{Fe} | \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{KOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_3 | \text{Ni} +$



Суммарная реакция:



19.4. Термодинамика гальванических элементов

Если электрохимический элемент работает термодинамически обратимо при постоянных температуре и давлении, то согласно второму началу термодинамики уменьшение изобарного потенциала равно максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии nFE , получаемой от элемента (где n – число электронов, участвующих в суммарном процессе, F – число Фарадея, E – ЭДС гальванической цепи):

$-\Delta G = A_n = nFE$. Если $\Delta G < 0$, то $E > 0 \Rightarrow$ процесс идет самопроизвольно. Если $\Delta G = 0$, то $E = 0 \Rightarrow$ в системе равновесие и $E_{\kappa} = E_a$

$$dG = -SdT + Vdp; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S. \quad \text{Тогда} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S. \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \Rightarrow$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - \text{энтропия и связь ее с ЭДС.}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad \text{Тогда} \quad \Delta H = -nFE + TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

Из уравнения изотермы химической реакции $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$,

а также $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ - электрическая работа, полученная от элемента.

$$RT \ln K_p = nFE^{\circ} \Rightarrow \ln K_p = \frac{nFE^{\circ}}{RT} \Rightarrow K_p = e^{\frac{nFE^{\circ}}{RT}}.$$

19.5. Применение электрохимических процессов

1. Химические источники тока и аккумуляторы.
2. В физико-химических методах анализа (прямая потенциометрия, потенциометрическое титрование, вольтамперометрия, кулонометрия и электрогравиметрия).

Вопросы для самоконтроля

1. Элемент Вестона и его применение.
2. Классификация гальванических элементов.
3. Концентрационные элементы с переносом и без переноса.
4. Что представляют собой химические цепи. Приведите примеры.
5. Что такое аккумулятор. Приведите примеры.
6. Термодинамика гальванических элементов.
7. Рассчитать ΔG° и K_p при 25°C для реакции: $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$, зная, что $\Delta G_{\text{обр}}^\circ \text{CO}(\text{г}) = -32,808$ ккал/моль, $\Delta G_{\text{обр}}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -54,636$ ккал/моль, $\Delta G_{\text{обр}}^\circ \text{CO}_2(\text{г}) = -94,260$ ккал/моль, $R = 1,987$ ккал/К·моль. (Ответ: $\Delta G^\circ = -6,816$ ккал/моль; $K_p = 10^{15}$).
8. По данным о стандартных потенциалах ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799$ В; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771$ В) установите, осуществима ли при температуре 298 К в водном растворе реакция:
$$\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}.$$
Рассчитайте константу равновесия этой реакции. (Ответ: 2,98).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М., Хаскова, Т.Н.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

Дополнительная

1. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
2. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
3. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
5. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие с лабораторным практикумом / Т.В. Шнее, С.Э. Старых, М.Ж. Будажапова, И.Б. Немировская, В.Т. Семко, Т.А. Федорова. – М.: ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. – 140 с.
6. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Горшков, В.И.** Основы физической химии / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ, 2006. – 407 с.
2. **Кругляков, П.М.** Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.
3. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. проф. учеб. заведений / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 288 с.
4. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2006. – 270 с.
5. **Казаринов, И.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие для студ. геол. и биол. фак. / И.А. Казаринов, Н.А. Коноплянцева, И.М. Гамаюнова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. – 188 с.
6. Практикум по физической химии: Учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
7. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие с лабораторным практикумом / Т.В. Шнее, С.Э. Старых, М.Ж. Будажапова, И.Б. Немировская, В.Т. Семко, Т.А. Федорова. – М.: ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. – 140 с.
8. Методическое пособие по физической химии: Фазовые равновесия. Термодинамические свойства растворов / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.
9. Методическое пособие по физической химии: Агрегатные состояния вещества. Основы химической термодинамики / Т.Д. Казаринова, Л.А. Исайчева. – Саратов, 2009. – 40 с.
10. **Хмельницкий, Р.А.** Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лекция 1. Вводная лекция. Агрегатные состояния вещества	4
1.1. Предмет физической химии.	4
1.2. Основные методы физической химии.....	4
1.3. Основные агрегатные состояния веществ.....	5
1.4. Идеальный газ. Газовые законы	6
1.5. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	6
1.6. Твердое состояние.....	7
1.7. Жидкое состояние.....	7
Вопросы для самоконтроля.....	9
Список литературы.....	10
Лекция 2. Основы химической термодинамики. Первое начало термодинамики	11
2.1. Термодинамическая система и термодинамические параметры.....	11
2.2. Термодинамический процесс и термодинамическое равновесие.....	11
2.3. Функции состояния и функции пути осуществления процесса.....	12
2.4. Формулировки первого начала термодинамики.....	12
2.5. Понятия внутренней энергии, работы и теплоты.....	13
2.6. Теплоемкость термодинамической системы.....	13
2.7. Расчет работы, теплоты и изменения внутренней энергии	14
Вопросы для самоконтроля.....	14
Список литературы.....	15
Лекция 3. Термохимия. Тепловой эффект процесса	16
3.1. Теплота реакции (тепловой эффект).....	16
3.2. Соотношение между Q_p и Q_v для реакции между идеальными газами.....	16
3.3. Закон Гесса.....	16
3.4. Следствия из закона Гесса.....	17
3.5. Значение закона Гесса.....	17
3.6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.....	17
Вопросы для самоконтроля.....	18
Список литературы.....	19
Лекция 4. Второе и третье начало термодинамики	20
4.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.....	20
4.2. Формулировки второго начала термодинамики.....	20
4.3. Свойства энтропии.....	21
4.4. Статистическое толкование энтропии и II начала термодинамики.....	21
4.5. Третье начало термодинамики (постулат Планка).....	21
4.6. Расчет изменения энтропии при различных процессах.....	22
Вопросы для самоконтроля.....	
Список литературы.....	23
Лекция 5. Термодинамические функции. Химический потенциал	24
5.1. Термодинамические функции.....	24
5.2. Термодинамические свойства газов и газовых смесей.....	25
5.3. Химический потенциал и общие условия равновесия систем.....	25
Вопросы для самоконтроля.....	26
Список литературы.....	26
Лекция 6. Термодинамика открытых систем	27

6.1. Термодинамическое описание стационарного состояния биотехнологических систем.....	27
6.2. Энергия Гиббса в реальных биохимических системах. Теоремы Пригожина.....	28
Вопросы для самоконтроля.....	29
Список литературы.....	29
Лекция 7. Фазовые равновесия. Равновесия в однокомпонентных системах...	31
7.1. Основные понятия фазовых равновесий.....	31
7.2. Равновесие в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния воды	31
7.3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.....	32
Вопросы для самоконтроля.....	33
Список литературы.....	33
Лекция 8. Общая характеристика растворов. Законы растворимости газов и твердых веществ в жидкости. Взаимное растворение жидкостей. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями	35
8.1. Классификация растворов.....	35
8.2. Способы выражения концентрации растворов.....	35
8.3. Законы растворимости газов в жидкости.....	36
8.4. Растворимость твердых веществ в жидкости.....	36
8.5. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей.....	36
8.6. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.....	37
Вопросы для самоконтроля.....	38
Список литературы.....	39
Лекция 9. Идеальные и реальные растворы.....	40
9.1. Термодинамические условия образования идеальных растворов.....	40
9.2. Закон Рауля.....	40
9.3. Реальные растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля.....	41
9.4. Коллигативные свойства растворов.....	42
9.5. Разбавленные растворы электролитов. Изотонический коэффициент.....	44
Вопросы для самоконтроля.....	45
Список литературы.....	45
Лекция 10. Давление насыщенного пара над раствором летучих компонентов..	46
10.1. Бинарные растворы летучих веществ. Типы изотермических и изобарных диаграмм состояния	46
10.2. Разделение жидких бинарных растворов.....	48
Вопросы для самоконтроля.....	48
Список литературы.....	48
Лекция 11. Равновесия в двухфазных двухкомпонентных системах. Равновесие в трехкомпонентной системе.....	50
11.1. Равновесия в двухфазных двухкомпонентных системах. Термический анализ	50
11.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.....	50
11.3. Твердые растворы.....	52
11.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием твердого раствора с неограниченной растворимостью (твердые растворы замещения).....	52

11.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием твердых растворов с ограниченной растворимостью.....	53
11.6. Равновесие в трехкомпонентной системе.....	53
Вопросы для самоконтроля.....	55
Список литературы.....	55
Лекция 12. Химическое равновесие. Смещение химического равновесия.....	56
12.1. Закон действующих масс. Признаки химического равновесия.....	56
12.2. Способы выражения константы равновесия.....	56
12.3. Уравнение изотермы химической реакции.....	57
12.4. Термодинамическая теория химического сродства.....	57
12.5. Смещение химического равновесия.....	58
Вопросы для самоконтроля.....	60
Список литературы.....	60
Лекция 13. Химическая кинетика.....	61
13.1. Основные понятия химической кинетики.....	61
13.2. Зависимость скорости реакции от концентрации. Порядок и молекулярность реакции.....	61
13.3. Формальная кинетика реакций различных порядков.....	63
13.4. Зависимость скорости реакции от температуры.....	64
13.5. Энергия активации. Теория Аррениуса.....	65
13.6. Теории химической кинетики.....	66
Вопросы для самоконтроля.....	67
Список литературы.....	68
Лекция 14. Кинетика сложных гомогенных и гетерогенных реакций. Гомогенный и гетерогенный катализ.....	69
14.1. Параллельные, последовательные, обратимые и сопряженные реакции.....	69
14.2. Цепные реакции.....	70
14.3. Фотохимические реакции.....	71
14.4. Основные понятия катализа.....	71
14.5. Гомогенный катализ.....	72
14.6. Кинетика ферментативных реакций, катализ и кинетика реакций с иммобилизованными ферментами.....	74
14.7. Адсорбция и гетерогенный катализ.....	75
Вопросы для самоконтроля.....	75
Список литературы.....	76
Лекция 15. Равновесие в растворах электролитов.....	77
15.1. Образование ионов в водных растворах.....	77
15.2. Теория слабых электролитов С.Аррениуса.....	77
15.3. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Понятия рН и рОН.....	78
15.4. Буферные растворы.....	79
15.5. Термодинамические свойства сильных электролитов.....	79
Вопросы для самоконтроля.....	80
Список литературы.....	81
Лекция 16. Электропроводность растворов электролитов.....	82
16.1. Абсолютная скорость движения ионов.....	82
16.2. Электролитическая проводимость.....	82
Вопросы для самоконтроля.....	84
Список литературы.....	85

Лекция 17. Термодинамическая теория ЭДС	86
17.1. Электрохимическая цепь. Элемент Даниэля-Якоби.....	86
17.2. ЭДС гальванического элемента. Скачок потенциала на границе фаз.....	87
Вопросы для самоконтроля.....	88
Список литературы.....	88
Лекция 18. Понятие электродного потенциала	89
18.1. Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов.....	89
18.2. Зависимость потенциала электрода от концентрации потенциалопределяющих ионов. Формула Нернста.....	89
18.3. Классификация электродов по типу электродного процесса и назначению...	90
Вопросы для самоконтроля.....	92
Список литературы.....	92
Лекция 19. Нормальный элемент Вестона. Классификация гальванических элементов	93
19.1. Элемент Вестона.....	93
19.2. Методы измерения ЭДС.....	93
19.3. Классификация гальванических элементов.....	94
19.4. Термодинамика гальванических элементов.....	95
19.5. Применение электрохимических процессов.....	96
Вопросы для самоконтроля.....	96
Список литературы.....	96
Библиографический список	97
Содержание	98