

МІ

3

05 - 23

107

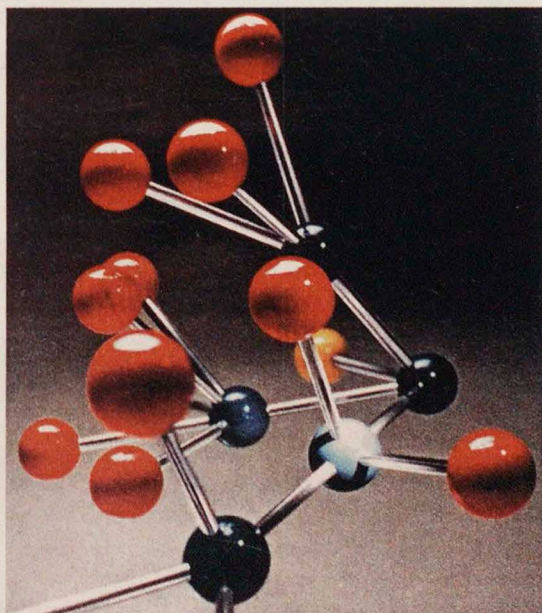
ЗОВАНІЯ І НАУКИ  
ФЕДЕРАЦІЇ

Воронежський державний технічний  
університет

В.П. Горшунова

## КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Утверждено Редакционно-издательским советом  
университета в качестве учебного пособия



Воронеж 2005





Воронежский государственный технический  
университет

В.П. Горшунова

## КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Утверждено Редакционно-издательским советом  
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2005

9251  
4/2-10/1

УДК 541.1. (075.8)

Горшунова В.П. Краткий курс физической химии: Учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2005. 172 с.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 210100 «Безопасность жизнедеятельности» и включает в себя пять разделов, которые необходимы студентам для последующего изучения спецдисциплин. Значительное внимание уделено в пособии изложению принципиальных основ физической химии и методам физико-химических расчетов.

Издание может быть использовано студентами очного и очно-заочного (вечернего) факультетов.

Ил. 62. Библиогр.: 10 назв.

Научный редактор д-р техн. наук, проф. В.И. Федянин

Рецензенты: кафедра химии Воронежской государственной лесотехнической академии (зав. кафедрой д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская); зав. кафедрой физической химии ВГУ д-р хим. наук, проф. А.В. Введенский

РОССИЙСКАЯ  
ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
2005

© Горшунова В.П., 2005  
© Оформление. Воронежский  
государственный технический  
университет, 2005



2005131986

## ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие предназначено для студентов специальностей, связанных с безопасностью жизнедеятельности, а именно: 280103 – Защита в чрезвычайных ситуациях и 280101 – Безопасность жизнедеятельности в техносфере.

Физическая химия играет важную роль в подготовке инженеров вышеуказанных специальностей. С одной стороны, этой дисциплиной завершается общехимический цикл, с другой – физическая химия является фундаментом для освоения специальных курсов, таких как «Теория горения и взрыва», «Материаловедение», «Пожаро- и взрывозащита» и др.

Физическая химия – наука, возникшая на грани двух важнейших естественных наук – физики и химии. Химические (связанные с изменением состава) процессы сопровождаются и инициируются физическими процессами. Химические реакции могут быть источником тепла (горение угля), света (окисление магния), электрической энергии (процессы в гальванических элементах), а также приводить к взрыву. В то же время протекание и конечный результат химических реакций существенно зависит от подвода тепловой, световой или электрической энергии, а также от физического состояния реагентов.

Физическая химия охватывает все вопросы теории химических превращений и рассматривает влияние как физических параметров на химические процессы, так и химического состава на физические свойства. Иначе говоря, физическая химия представляет собой *теоретическую основу важнейших химических и физико-химических процессов*.

Курс физической химии делится на несколько основных разделов. В данном пособии рассматриваются пять разделов физической химии, имеющих выход или в практику, или являющихся базой для дальнейшего изучения тех или иных процессов в специальных дисциплинах.

*Химическая термодинамика* – часть физической химии, в которой изучаются тепловые балансы химических и физических процессов в различных условиях, устанавливается воз-



возможность и направление протекания процесса. С помощью химической термодинамики выводятся законы химического и фазового равновесия и его смещения при изменении различных параметров. Этот раздел физической химии является важнейшим для химического производства. С помощью термодинамического анализа, расчета химического равновесия можно не только предсказать направление протекания конкретной реакции в конкретных условиях, но и рассчитать максимально возможный выход продукта химической реакции в данных условиях.

В разделе *учения о растворах* рассматриваются свойства раствора в зависимости от химической природы растворителя и растворенного вещества. Теория растворов помогает выявить влияние тех или иных примесей на свойства растворителя (т.е. основного вещества). С этим разделом связана проблема получения особо чистых материалов, а также сплавов с заданными свойствами.

В разделе *«Гетерогенные фазовые равновесия»* рассматриваются равновесия и химические взаимодействия в сложных системах с помощью методов физико-химического анализа, разработанного Н.С. Курнаковым. Эти методы позволяют установить зависимости физических свойств от состава и условий существования системы. Знание этого материала позволит студентам в дальнейшем разобраться в более сложных системах, представляющих собой материалы современной техники.

Раздел *«Химическая кинетика и катализ»* охватывает вопросы, связанные со скоростью и механизмом химических реакций как в гомогенной, так и в гетерогенной среде, знакомит с явлениями катализа. Кроме того, в данном разделе рассматриваются механизм и кинетические особенности цепных реакций, лежащих в основе процессов горения и взрыва, а также фотохимических и радиационно-химических реакций.

В разделе *«Поверхностные явления»* изучаются теоретические закономерности процессов, протекающих на поверхности раздела между фазами, описываются зависимости адсорб-



ции от природы адсорбента, а также от концентрации адсорбата и температуры. Эти теоретические вопросы необходимо знать при использовании на практике устройств, работающих с применением адсорбентов (например, противогозов).

## РАЗДЕЛ I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### ГЛАВА 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 1.1. Основные термодинамические понятия и определения

Задачей химической термодинамики является установление направления химической реакции, т.е. предсказание возможности или невозможности протекания химического процесса в данных условиях, а также определение условий равновесия в системе. Кроме того, химическая термодинамика дает возможность рассчитать тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений.

Объектом термодинамики является *система*. Система — это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, физически или мысленно обособленных от окружающей среды (доменная печь, колба с химической реакцией, и т.п.). Обособляем — значит контролируем. Выбор границ термодинамической системы весьма условен и диктуется поставленной задачей.

*Гомогенной* называется такая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы. Системы, внутри которых такие поверхности раздела имеются, называются *гетерогенными*. Термином *фаза* обозначается гомогенная часть гетерогенной системы, одинаковая по составу и по химическим и физическим свойствам.

Окружающие систему тела и пространства называются *внешней средой*. Если система не имеет связи с внешней средой, т.е. не обменивается с внешней средой энергией и веществом, то она является *изолированной*. Если через границу пере-

ходит энергия и вещество, то система называется *открытой*. Если происходит переход только энергии, система называется *закрытой*. Теплота может поступать в закрытую систему или выделяться из нее.

Состояние системы может быть определено совокупностью ее физических и химических свойств. Изменение каких-нибудь из этих свойств означает изменение состояния системы. Принято называть термином *термодинамический параметр состояния* (или, кратко, *параметр состояния*) любую из величин, служащих для характеристики состояния термодинамической системы, - температуру, давление, объем, внутреннюю энергию, энтропию, концентрацию и др.

*Параметры состояния* (свойства) системы делятся на *экстенсивные* и *интенсивные*. Экстенсивными называют такие свойства, величина которых пропорциональна количеству вещества и обладает свойством аддитивности (объем системы, масса, внутренняя энергия, энтропия и др.). Интенсивными называют такие параметры, величина которых не зависит от массы и которые стремятся к выравниванию в различных частях системы (температура, давление и др.). Они не являются аддитивными.

Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути процесса, то такой параметр называется *функцией состояния*. Бесконечно малое приращение функции состояния есть полный дифференциал. Например, для объема -  $dV$ , температуры -  $dT$ , внутренней энергии  $dU$  и т. д.

Всякое изменение, происходящее в системе и связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров состояния, называется *термодинамическим процессом* или, кратко, *процессом*. Если наряду с другими свойствами изменяется и состав системы, то процесс называется *химической реакцией*. *Параметром процесса* называется термодинамическая величина, служащая для характеристики процесса (работа, тепловой эффект реакции, теплота испарения и т. д.).



Процесс может быть *прямой и обратный*. Например, газ расширяется от 1 л до 5 л – прямой процесс, газ сжимается от 5 л до 1 л – обратный процесс. Если система, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное, то имеем дело с *круговым процессом*, или циклом. В противном случае происходит некруговой процесс. Очевидно, что в циклическом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю.

## **1.2. Первый закон термодинамики, формулировки и математические выражения**

Первый закон термодинамики является обобщением обширного человеческого опыта. Он является законом сохранения и превращения энергии в применении к тепловым явлениям.

### **1.2.1. Понятие об энергии, теплоте и работе**

Все многообразие окружающего нас мира, все предметы, явления объединяются философским понятием «материя». неотъемлемым свойством материи является *движение*. Материя существует в движении и через него, воздействуя на наши органы чувств, проявляет себя. Движению присуще бесконечное многообразие форм: химическая, механическая, тепловая, электрическая и т.д. Формы движения, отличаясь друг от друга, взаимосвязаны: одна форма движения может переходить в другую. *Энергия* – это мера перехода одной формы движения в другую.

Переход от одной формы движения в другую можно осуществить в виде теплоты и работы. *Теплота* – это микроскопическая форма передачи энергии, т.е. путем хаотических столкновений молекул двух соприкасающихся тел, путем теплопроводности. *Работа* – это макроскопическая форма передачи энергии, т.е. путем перемещения масс, охватывающих большие числа молекул (макроскопические массы) под действием каких-либо сил.

Энергия – это свойство системы. Она не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а однозначно определяется состоянием системы. Теплота и работа зависят от пути, это не свойства системы, а характеристики процесса. Поэтому бесконечно малые количества теплоты и работы мы будем обозначать через  $\delta Q$  и  $\delta A$ .

### 1.2.2. Применение I закона термодинамики к круговым процессам

Рассмотрим превращение энергии в опыте Джоуля. Падающий с известной высоты груз вращает мешалку, погруженную в воду, находящуюся в калориметре. (Груз и калориметр с водой составляют термодинамическую систему). Вращение лопастей мешалки в воде вызывает нагревание воды в калориметре; соответствующее повышение температуры воды фиксируется термометром. Затем система возвращается в исходное состояние. Груз поднимается на исходную высоту, при этом извне затрачивается работа, которая увеличивает энергию системы. Кроме того, от калориметра отнимается (передается в окружающую среду) теплота путем охлаждения до исходной температуры. Таким образом, совершается круговой процесс. Единственным результатом описанного цикла является отнятие работы ( $A$ ) от среды, окружающей систему, и переход в среду теплоты ( $Q$ ), взятой у калориметра. Сравнение этих двух величин, измеренных в соответствующих единицах, показывает постоянное отношение между ними, не зависящее от величины груза, размеров калориметра и конкретных величин теплоты и работы.

Таким образом, в круговом процессе

$$Q = A. \quad (1.1)$$

*В круговом процессе подведенное к системе тепло равно совершенной работе. Нет тепла-нет работы. Вечный двигатель первого рода невозможен.*



Представим теплоту и работу в круговом процессе как сумму элементарных теплот и работ. Тогда

$$\oint \delta Q = \oint \delta A. \quad (1.2)$$

### 1.2.3. Некруговые процессы. Внутренняя энергия. Энтальпия

Представим себе случай, когда система переходит из состояния 1 в состояние 2 двумя различными путями, а возвращается одним (рис.1.1).

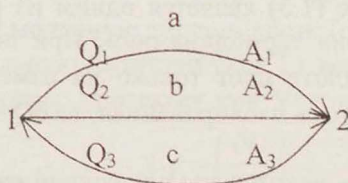


Рис.1.1. Графическая иллюстрация вывода математического выражения I закона термодинамики для некруговых процессов

Получаем два круговых процесса: 1a2c1 и 1b2c1. Применим выражение (1.2) к каждому круговому процессу:

для первого цикла:  $Q_1 + Q_3 = A_1 + A_3$  и  $Q_1 - A_1 = A_3 - Q_3$ ;

для второго цикла:  $Q_2 + Q_3 = A_2 + A_3$  и  $Q_2 - A_2 = A_3 - Q_3$ .

Отсюда следует, что в некруговом процессе разность  $Q - A$  не зависит от пути, значит, эта разность есть изменение некоторого свойства системы:

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.3)$$

а для бесконечно малых приращений  $dU = \delta Q - \delta A$ .  $U$  — есть функция состояния, называемая *внутренней энергией*. Преобразовав это выражение, получим математическое выражение I закона термодинамики для некруговых процессов:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.4)$$

В некруговых процессах подведенное к системе тепло расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Внутренняя энергия – это суммарная энергия. В нее входят кинетическая и потенциальная энергия молекул, атомов и других частиц, энергия связи ядра и электронов, ядерная энергия, лучистая энергия и т.п.

Если система находится только под действием сил внешнего давления, то  $\delta A = p dV$ . Тогда

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (1.5)$$

Соотношение (1.5) является одним из распространенных выражений I закона термодинамики. При постоянном объеме  $\delta Q = dU$ , т.е. теплота идет только на изменение внутренней энергии. Если система изолированная, то  $\delta Q = 0$ , а значит  $dU = 0$ .

Внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная.

Проинтегрируем выражение (1.5) при постоянном давлении:  $Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$ . Отсюда получаем

$$H = U + pV. \quad (1.6)$$

Так как  $U$ ,  $p$  и  $V$  являются функциями состояния, то  $H$  также является функцией состояния. Называется эта функция *энтальпией*. Соотношение (1.6) является определительным выражением энтальпии.

Продифференцируем выражение (1.6) и получим  $dH = dU + p dV + V dp$ , откуда, учитывая выражение (1.5), находим:  $dH = \delta Q + V dp$  или

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (1.7)$$

Выражение (1.7) - также важное математическое выражение I закона термодинамики.

### 1.3. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры

Теплоемкость – это количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы системы на  $1^0$ . Теплоемкость может быть средней и истинной.

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}; \quad (1.8)$$

$$C_i = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \bar{C} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.9)$$

Различают молярную теплоемкость (отнесенную к 1 моль вещества) и удельную (отнесенную к 1 г вещества).

1. Если процесс протекает при  $V = \text{const}$ , то  $\delta Q = dU$ , знач

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.10)$$

2. При  $p = \text{const}$   $\delta Q = dH$  и

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.11)$$

Уравнения (1.10) и (1.11) называются уравнениями Кирхгофа.

Теплоемкость зависит от температуры, но эта зависимость не может быть определена через другие свойства на основании законов термодинамики. Она изучается экспериментально, а теория разрабатывается методами статистической физики.

Температурная зависимость теплоемкости имеет вид степенных рядов

$$C = a + bT + cT^2 + \dots$$

$$C = a + bT + cT^2 + \dots$$

Например,

$$C_{p(\text{Si кр})} = 5,664 + 0,79 \cdot 10^3 T + 1,04 \cdot 10^5 \cdot T^2 \text{ Дж/(моль К)},$$

где  $a = 5,664$ ;  $b = 0,79 \cdot 10^3$ ;  $c = 1,04 \cdot 10^5$ .

Эти степенные ряды справедливы не для очень низких температур.



Следует отметить, что одно и то же вещество в разных агрегатных состояниях имеет разную теплоемкость.

#### 1.4. Применение I закона термодинамики к идеальным газам

Реальные газы при небольших давлениях ведут себя как идеальные. *Идеальный газ* - это газ, в котором отсутствует межмолекулярное взаимодействие и размером молекул которого можно пренебречь. Идеальный газ подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева

$$pV = nRT. \quad (1.12)$$

Запишем уравнение I закона термодинамики через внутреннюю энергию

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.13)$$

Для идеальных газов дифференциал  $dU$  преобразуется в очень простое выражение:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.14)$$

Второе слагаемое в (1.14) равно нулю. Это доказывает опыт Джоуля (рис. 1.2). В сосуде 1 находится газ с давлением  $p_1$ , в сосуде 2 — вакуум. Открываем кран. Газ переходит из сосуда 1 в сосуд 2, давление выравнивается, температура в термостате остается постоянной. Значит, теплота расширения равна нулю. Так как объем системы в опыте не изменяется, работа расширения газа равна нулю, следовательно  $\Delta U = 0$ . Отсюда вытекает, что внутренняя энергия газа не зависит от объема, и второе слагаемое в выражении (1.14) равно нулю.

Подставим в (1.13) вместо  $dU$  её частную производную согласно (1.14) и получим

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + pdV \quad (1.15)$$

или 
$$\delta Q = C_V dT + pdV. \quad (1.16)$$



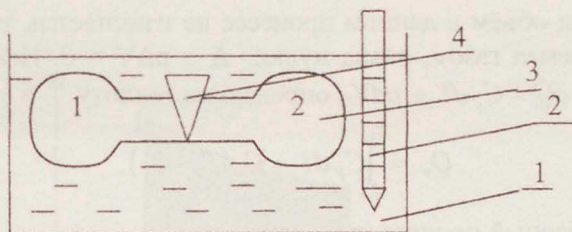


Рис. 1.2. Схема прибора, иллюстрирующая опыт Джоуля: 1 – термостат; 2 – термометр; 3 – стеклянный сосуд; 4 – кран

Заменив  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  на  $C_p$  и подставив эту частную производную в выражение (1.7), получим

$$\delta Q = C_p dT - V dp. \quad (1.17)$$

Уравнения (1.16) и (1.17) являются математическими выражениями I закона термодинамики для идеальных газов.

Для идеальных газов соотношение между  $C_p$  и  $C_v$  выражается следующим образом:

$$C_p - C_v = R. \quad (1.18)$$

Рассмотрим процессы с идеальными газами и определим работу расширения и теплоту в этих процессах. Допустим, что количество газа равно 1 моль.

#### 1. Изохорный процесс ( $V=\text{const}$ )

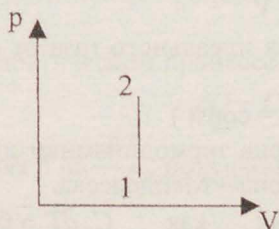


Рис. 1.3. Зависимость давления идеального газа от объема в изохорном процессе

Так как объём в данном процессе не изменяется, то работа, совершаемая газом, равна нулю:  $A = p\Delta V = 0$ . Используя выражение  $\delta Q = C_V dT + pdV$ , определяем теплоту

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1). \quad (1.19)$$

## 2. Изобарный процесс ( $p = \text{const}$ )

Работа газа в данном процессе может быть определена следующим образом:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1); \quad (1.20)$$

$$\delta Q = dH - Vdp = C_p dT - Vdp.$$

Интегрируя это выражение при постоянном давлении, получим теплоту в изобарном процессе:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1). \quad (1.21)$$

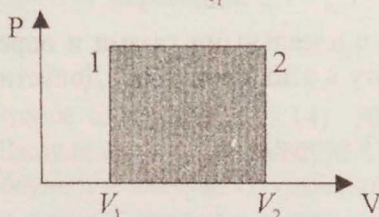


Рис.1.4. Зависимость давления идеального газа от объема в изобарном процессе

## 3. Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ )

Используем выражение I закона термодинамики для идеальных газов и уравнение Клапейрона – Менделеева.

$\delta Q = C_V dT + pdV$  и  $pV = RT$ . Так как  $C_V dT = 0$ , то  $\delta Q = \delta A = pdV$ , откуда получаем

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.22)$$

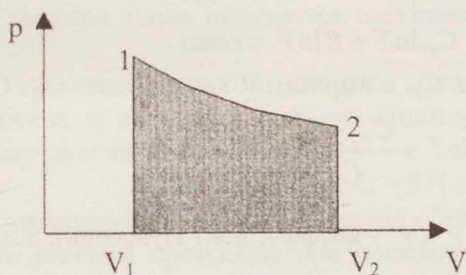


Рис. 1.5. Зависимость давления идеального газа от объема в изотермическом процессе

#### 4. Адиабатический процесс ( $Q = \text{const}$ ).

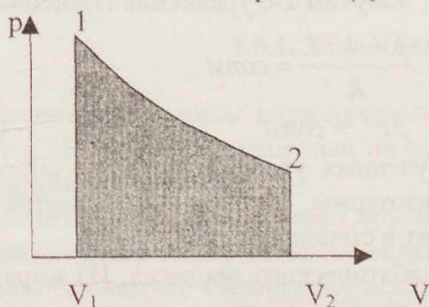


Рис. 1.6. Зависимость давления идеального газа от объема в адиабатическом процессе

В адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ , следовательно

$$\delta Q = C_V dT + p dV = 0. \quad (1.23)$$

Заменяя  $p$  на  $\frac{RT}{V}$ , получаем

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0. \quad (1.24)$$

Делим оба слагаемых на  $T$

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

Интегрируем полученное выражение

$$C_V \ln T + R \ln V = \text{const} . \quad (1.25)$$

Разделим (1.25) на  $C_V$  и выразим  $R$  как разность  $C_p - C_V$

$$\ln T + \frac{C_p - C_V}{C_V} \ln V = \text{const} .$$

Учитывая, что  $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$  ( $\gamma$  - коэффициент Пуассона), получим

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const} . \quad (1.26)$$

Потенцируя (1.26), выводим 1-ое уравнение Пуассона:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} . \quad (1.27)$$

Выразив  $T$  через  $p$  и  $V$ , получим 2-е уравнение Пуассона

$$\frac{pV \cdot V^{\gamma-1}}{R} = \text{const}$$

или 
$$pV^\gamma = \text{const} . \quad (1.28)$$

На основании полученных уравнений можно объяснить, почему адиабата круче изотермы. Адиабата описывается выражением (1.27), где  $V$  стоит в степени  $\gamma$ .

Найдем работу адиабатического процесса. Из выражения (1.23) следует, что  $\delta A = -C_V dT$ . Преобразуем это выражение.

$$A = C_V (T_1 - T_2) = \frac{RC_V (T_1 - T_2)}{C_p - C_V} = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} . \quad (1.29)$$

## 1.5. Применение I закона термодинамики к химическим процессам. Термохимия

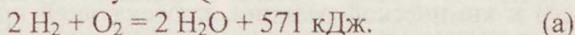
*Термохимией* называется раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций.

В ходе химических реакций может происходить как выделение теплоты, так и её поглощение.

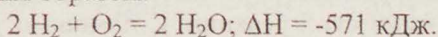


Количество выделенного или поглощенного в ходе химической реакции тепла называется *теплотой химической реакции*.

В термохимии теплота считается положительной для экзотермических и отрицательной для эндотермических реакций. Её обозначают латинской буквой  $Q$ .



В термодинамике система знаков обратная. Так как большинство реакций протекают при постоянном внешнем давлении, то тепловой эффект обозначают через изменение энтальпии  $\Delta H$ . Для реакции (а) термохимическое уравнение записывается следующим образом:



### 1.5.1. Закон Гесса

Основным законом термодинамики является *закон Гесса* (1848 г.). Он был сформулирован на основании опытных данных следующим образом:

*Теплота химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути её осуществления, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Закон Гесса является математическим следствием первого закона термодинамики.

Рассмотрим реакцию при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ . В соответствии с математическим выражением первого закона

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.30)$$

имеем:  $\delta Q_V = dU$ ;  $Q_V = \Delta U$

При  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , применяя другое выражение закона,  $\delta Q = dH - Vdp$ , получим

$$\delta Q_p = dH; \quad Q_p = \Delta H. \quad (1.31)$$

Найдем связь между теплотами реакции при постоянных давлении и объеме, т.е.  $Q_p$  и  $Q_V$  или  $\Delta H$  и  $\Delta U$ .

Определительное выражение для энтальпии имеет вид:  
 $H = U + pV$ . Применяя это соотношение для химических процессов, протекающих при  $p = \text{const}$ , получим

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.32)$$

Преобразуем уравнение Клапейрона-Менделеева и применим его к химической реакции, протекающей при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$   $p\Delta V = \Delta nRT$ , откуда

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.33)$$

Сопоставив (1.31) и (1.32), получим для химической реакции

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.34)$$

где  $\Delta n$  - приращение числа молей газообразных веществ в ходе протекания химической реакции. С помощью уравнения (1.34) можно вычислить тепловой эффект реакции  $\Delta H$ , если известен тепловой эффект  $\Delta U$ .

Закон Гесса имеет большое значение: он позволяет найти теплоту химических реакций, которые осуществить практически очень трудно. В других случаях можно, не прибегая к эксперименту, рассчитать тепловой эффект химической реакции.

Чтобы сравнивать теплоты химических реакций, их относят к одной температуре, а именно к стандартной  $T = 298 \text{ K}$ .

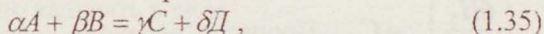
### 1.5.2. Следствия из закона Гесса

1. Теплота химической реакции равна разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения, и теплотами образования всех веществ, указанных в левой части уравнения, с учетом коэффициентов в уравнении реакции.

*Теплотой образования* называется тепловой эффект образования одного моля соединения из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях ( $298^0 \text{ K}$  и  $101,3 \text{ кПа}$ ). Отсюда вытекает, что теплота образования простых веществ равна нулю. Теплоты образования веществ обозначаются  $\Delta H_{298}^0$ , имеют

размерность кДж/моль и приводятся в справочных таблицах термодинамических величин.

Предположим, что имеется реакция



тогда 
$$\Delta H_{x.p.}^0 = \gamma \Delta H_C^{обр} + \delta \Delta H_D^{обр} - \alpha \Delta H_A^{обр} - \beta \Delta H_B^{обр}. \quad (1.36)$$

2. Теплота химической реакции равна разности между суммой теплот сгорания веществ, указанных в левой части уравнения, и теплот сгорания веществ, указанных в правой части уравнения, с учетом коэффициентов в уравнении реакции. Для реакции (1.35) получим

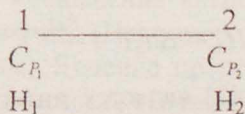
$$\Delta H_{x.p.}^0 = \alpha \Delta H_A^{сгор.} + \beta \Delta H_B^{сгор.} - \gamma \Delta H_C^{сгор.} - \delta \Delta H_D^{сгор.}. \quad (1.37)$$

*Теплотой сгорания* называется тепловой эффект реакции полного сгорания одного моля соединения до углекислого газа, водяных паров (или жидкой воды) и других соответствующих продуктов. Это определение относится к органическим веществам.

### 1.5.3. Зависимость теплоты химической реакции от температуры. Закон Кирхгоффа

Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций при стандартной температуре. На практике часто необходимо знать теплоту реакций при других температурах. Для этого нужно найти температурную зависимость теплового эффекта химических реакций  $\Delta H = f(T)$ .

Пусть система переходит в ходе химической реакции из состояния 1 в состояние 2.





Для первого состояния  $\left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = C_{P_1}$ , для второго состояния

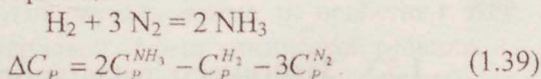
$\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P = C_{P_2}$ . Процессу перехода системы из 1-го состояния

во 2-е состояние соответствует разность

$\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = C_{P_2} - C_{P_1}$ . В общем виде получим

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P. \quad (1.38)$$

Выражение (1.38) показывает зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры и является математической формой закона Кирхгоффа.  $\Delta C_P$  представляет собой разность между суммой теплоемкостей продуктов и исходных веществ. Например, для реакции



Если теплоемкости участников реакции зависят от температуры, то получаем эту зависимость в виде степенного ряда

$$\Delta C_P = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots \quad (1.40)$$

Разделим переменные и проинтегрируем выражение (1.38)

$$\int_{\Delta H_0}^{\Delta H_T} d\Delta H = \int_0^T \Delta C_P dT. \quad (1.41)$$

Подставив под знак интеграла степенной ряд (1.40), получим

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3 + \dots \quad (1.42)$$

Выражение (1.42) является интегральной формой закона Кирхгоффа.  $\Delta H_0$  - постоянная интегрирования. Для её определения необходимо знать тепловой эффект хотя бы для одной температуры, например стандартной (298 K).

Для вычисления теплового эффекта реакции  $\Delta H_2$  при  $T_2$  ( $p=\text{const}$ ), если известна теплота реакции  $\Delta H_1$  при  $T_1$ , уравнение Кирхгоффа можно записать в виде

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.43)$$

Интегрирование выражения (1.43) следует производить с учетом зависимости теплоемкостей участников реакции от температуры.

## ГЛАВА 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы в различных химических и физических процессах.

Однако в каком направлении будет протекать процесс, при каком соотношении концентрации реагентов установится состояние равновесия химической реакции и как температура и давление влияют на это состояние равновесия — на все эти вопросы I закон термодинамики не может ответить. Ответ на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

### 2.1. Понятие о равновесном и обратимом процессах

Возьмем идеальный газ в определенном состоянии, соответствующем давлению  $p_1$  и объему  $V_1$ . На графике (рис. 2.1, а) это состояние обозначим точкой 1. Произведем процесс расширения системы путем уменьшения внешнего давления на известные конечные величины. (Например, снимая с поршня груз определенной величины). Течение процесса отображено нижней ломаной кривой: за каждым скачкообразным уменьшением внешнего давления следует скачкообразное изменение объема, продолжающееся до тех пор пока система не придет в состояние равновесия, обозначенное кружком. В этом состоянии система будет оставаться до нового скачкообразного уменьшения

давления, производимого извне. Работа равна площади под кривой процесса.

Обратный процесс сжатия проводится тем же способом и отображается верхней ломаной кривой. Система возвращается в исходное состояние и делает остановки в состояниях равновесия, которым отвечают точки, лежащие на той же кривой  $p$ - $V$ , что и точки остановок в прямом процессе. Очевидно, что работа, совершенная *при сжатии* над системой, *больше*, чем работа, совершенная при расширении. На рис. 2.1, б изображен процесс, протекающий между теми же исходными и конечными состояниями, но скачки давления и объема здесь меньше, чем в предыдущем случае. Кривые прямого и обратного процессов сблизились, число равновесных остановок возросло. Очевидно, что работа, совершенная системой в этом процессе больше, чем работа, совершенная системой в первом процессе. Изменяя давление последовательно и многократно на бесконечно малую величину, мы можем провести процесс так, что система будет находиться в каждый момент времени бесконечно близко к равновесию. Тогда ломаные кривые прямого и обратного процессов станут бесконечно близки друг к другу и к равновесной кривой, заключенной между ними (рис. 2.1, в).

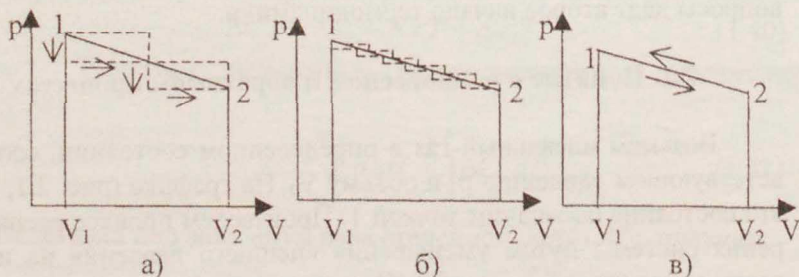


Рис. 2.1. Схематичное изображение неравновесных процессов (а, б) и равновесного процесса (в) при  $T=\text{const}$

Площади под кривыми прямого и обратного процессов с точностью до бесконечно малых величин совпадают и могут



быть точно определены, если равновесная кривая изучена экспериментально или известно уравнение состояния системы. Очевидно, что в этом процессе работа расширения, совершаемая системой, будет наибольшей. Такой процесс, очевидно, будет протекать бесконечно медленно, так как число скачков будет бесконечно велико.

Процесс, проходящий через состояния, бесконечно близкие к равновесным, называется *равновесным*. Работа равновесного процесса имеет максимальную величину по сравнению с неравновесными процессами и называется *максимальной работой*. Таким образом, в равновесном процессе газ совершает максимальную работу, а над газом производится минимальная работа.

Если равновесный процесс протекает в прямом, а затем в обратном направлении так, что не только система, но и окружающая среда возвращаются в исходное состояние, т.е. не происходит никаких изменений ни в самой системе, ни в окружающей среде, то такой процесс называется *обратимым*.

Довольно часто равновесный процесс называют обратимым. Эти понятия как бы отождествляют.

На основании этого можно сделать следующие выводы:

1) любой реальный процесс можно представить протекающим в условиях, сколь угодно близким к условиям протекания обратимого процесса;

2) сравнение реальных процессов с обратимыми позволяет установить возможность увеличения эффективности этих процессов;

3) только в обратимых процессах термодинамические параметры приобретают однозначность и становится возможным термодинамический расчет, определяющий изменение различных свойств в системе. Найденные изменения будут совпадать с изменением свойств в необратимом процессе, если исходные и конечные состояния одинаковы.

## 2.2. Понятие о самопроизвольных процессах

Реальные процессы, являющиеся неравновесными, протекают в направлении достижения равновесия самопроизвольно, то есть без воздействия внешней силы. Такие процессы, протекающие «сами собой» и приближающие систему к равновесию, называются *самопроизвольными*.

Если имеется возможность по какому-либо признаку отнести интересующий нас процесс к типу самопроизвольных, не прибегая к опыту, то можно предсказать направление процесса. Эту возможность предоставляет второй закон термодинамики, который в силу его глубины и широты охватываемых явлений и процессов часто называют вторым началом термодинамики.

Наиболее часто встречающимися и безусловно самопроизвольными являются процессы передачи теплоты от горячего тела к холодному, переход работы в теплоту в процессе трения, переход вещества из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией, взрыв смеси горючего с окислителем и др.

## 2.3. Формулировки II закона термодинамики

1. Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому, то есть процесс теплопроводности необратим (Клаузиус).

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

3. Вечный двигатель 2-го рода невозможен (Оствальд).

Второй закон термодинамики был открыт в результате теоретического осмысливания работы тепловых машин, бурное развитие которых происходило в XIX веке.

## 2.4. Принцип работы тепловой и холодильной машины

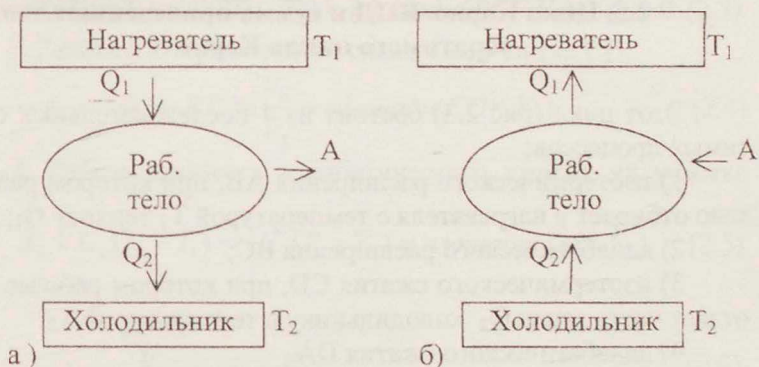


Рис.2.2. Принципиальная схема действия тепловой (а) и холодильной (б) машины

Нагреватель передает теплоту  $Q_1$  рабочему телу. От рабочего тела отнимается тепло  $Q_2$ . Рабочее тело совершает некоторый цикл и дает работу  $A$ . Таким образом, работа тепловой машины заключается не только в получении тепла  $Q_1$ , но и в одновременной передаче некоторого количества тепла  $Q_2$  холодильнику.

Если все процессы тепловой машины направить в обратную сторону, то получим холодильную машину. В этом случае тепло отдается от холодильника к нагревателю, но для этого необходимо затратить работу извне.

Из рассмотрения этих схем видно, что часть тепла, переданного от нагревателя рабочему телу, идет на совершение работы:  $A = Q_1 - Q_2$ . Процесс циклический, следовательно,  $\Delta U = 0$ .

Коэффициент полезного действия  $\eta$  представляет собой отношение всей произведенной телом работы к полученной им от нагревателя теплоте:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.1)$$



Наиболее экономичным термодинамическим циклом работы тепловой машины является обратимый цикл Карно.

## 2.5. Цикл Карно. КПД и сумма приведенных теплот обратимого цикла Карно

Этот цикл (рис 2.3) состоит из 4 последовательных обратимых процессов:

- 1) изотермического расширения АВ, при котором рабочее тело отбирает у нагревателя с температурой  $T_1$  теплоту  $Q_1$ ;
- 2) адиабатического расширения ВС;
- 3) изотермического сжатия CD, при котором рабочее тело отдает часть тепла  $Q_2$  холодильнику с температурой  $T_2$ ;
- 4) адиабатического сжатия DA.

В качестве рабочего тела используется 1 моль идеального газа.

1. Работа изотермического процесса на участке АВ равна теплоте процесса:

$$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \approx \text{площади}(ABV_2V_1). \quad (2.2)$$

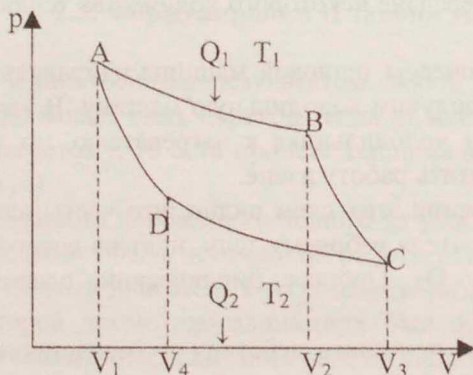


Рис. 2.3. Схема обратимого цикла Карно

2. Работа адиабатического расширения на участке BC:

$$A_2 = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2) \approx \text{площади}(BCV_3V_2); \quad Q = 0. \quad (2.3)$$

3. Работа изотермического сжатия на участке CD:

$$A_3 = -Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \approx \text{площади}(CDV_4V_3). \quad (2.4)$$

4. Работа процесса адиабатического сжатия на участке DA:

$$A_4 = C_v(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2) \approx \text{площади}(DAV_1V_4) \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_1 - Q_2 \approx \text{площади}ABCD. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Применим уравнение Пуассона:

для кривой BC:  $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad (2.7)$

для кривой AD:  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (2.8)$

Разделив (2.7) на (2.8), получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.9)$$

Заменим в выражении (2.6)  $\frac{V_4}{V_3}$  на  $\frac{V_1}{V_2}$ .

Тогда  $A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.10)$

Далее  $\eta = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.11)$

Объединяя (2.1) и (2.11), получим

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (2.12)$$

Проанализировав выражение (2.12), можно заключить, что КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела, а зависит только от разности температур, в пределах которой работает тепловая машина. Полное превращение теплоты в работу теоретически возможно при  $T_2 = 0$  К, тогда  $\eta = 1$ . Отсюда вытекает важный практический вывод, как повысить КПД тепловой машины: чем меньше  $T_2$ , тем больше  $\eta$ .

Преобразуем выражение (2.12) (левую часть делим на  $T_1$ , а правую – на  $Q_1$ )

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (2.13)$$

тогда

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.14)$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.15)$$

Отношение теплоты к температуре, при которой она передается  $\left(\frac{Q}{T}\right)$ , называется *приведенной теплотой*.  $\left(\frac{Q_1}{T_1}\right)$  – полученная рабочим телом приведенная теплота;  $\left(\frac{Q_2}{T_2}\right)$  – отданная рабочим телом приведенная теплота.

Выражение (2.15) показывает, что алгебраическая сумма приведенных теплот обратимого цикла Карно равна 0.



## 2.6. Сумма приведенных теплот произвольного цикла.

### Энтропия

Если разбить произвольный цикл бесконечно большим количеством адиабат, а между отрезками цикла, заключенными между адиабатами, провести изотермы (рис. 2.4), то получается бесконечно большое количество бесконечно малых циклов Карно.

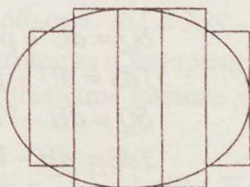


Рис. 2.4. Произвольный обратимый цикл

С учетом (2.15) для элементарного цикла Карно можно написать

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \quad (2.16)$$

где  $\frac{\delta Q}{T}$  - элементарная приведенная теплота. Следовательно, выражение (2.16) - это алгебраическая сумма элементарных приведенных теплот бесконечно малого цикла Карно. Для произвольного обратимого цикла получаем

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.17)$$

$$\text{или} \quad \square \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.18)$$

В теории интегралов доказывается, что если интеграл по замкнутому контуру равен 0, то подинтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции состояния, т.е.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.19)$$

где  $S$ - энтропия. Эту функцию ввел в термодинамику Клаузиус, её размерность  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ . Выражение (2.19) является определятельным выражением для энтропии.

### 2.6.1. Объединенные математические выражения I и II законов термодинамики

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV, \\ T dS &= dU + p dV,\end{aligned}\tag{2.20}$$

$$\begin{aligned}\delta Q &= dH - V dP, \\ T dS &= dH - V dP.\end{aligned}\tag{2.21}$$

### 2.6.2. Зависимость энтропии от температуры, объема и давления

#### 1. Зависимость от температуры.

Запишем определяющее выражение для энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

а) Изохорный процесс.  $\delta Q = dU = C_V dT$ ;  $dS = \frac{C_V dT}{T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}.\tag{2.22}$$

Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение, считая, что  $C_V = \text{const}$ . Получим

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.\tag{2.23}$$

б) Изобарный процесс.  $\delta Q = dH = C_P dT$ ;  $dS = \frac{C_P dT}{T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.\tag{2.24}$$

Проинтегрировав выражение (2.24) при  $C_p = \text{const}$ , получим зависимости энтропии от температуры

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.25)$$

Интегральные формы (2.23) и (2.25) могут быть использованы для расчета  $\Delta S$  в температурном интервале от  $T_1$  до  $T_2$ .

2. Зависимость от объема.  $dU = TdS - pdV$ .

Учитывая, что и энтропия и внутренняя энергия зависят от температуры и объема, находим полные дифференциалы  $dU$  и  $dS$ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - p dV.$$

Приравниваем коэффициенты при равных дифференциалах:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad | \quad \text{дифференцируем по } V \text{ при } T=\text{const}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad | \quad \text{дифференцируем по } T \text{ при } V=\text{const}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V},$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Откуда 
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.26)$$

Интегрируя выражение (2.26), найдем изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$



Для 1 моля идеального газа  $pV=RT$ , следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}.$$

Тогда

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.27)$$

3. Зависимость от давления.

С помощью аналогичного математического преобразования выражения  $dH = TdS + VdP$  можно получить дифференциальное уравнение, дающее зависимость энтропии от давления:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.28)$$

Проинтегрируем это выражение и получим:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp. \text{ Для 1 моля идеального газа } pV=RT, \text{ а}$$

следовательно,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{p}$ . Тогда окончательно

$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.29)$$

## 2.7. Энтропия идеального газа

На основании I закона термодинамики запишем

$$\delta Q = C_V dT + p dV.$$

На основании II закона термодинамики  $\delta Q = TdS$ , поэтому

$$TdS = C_V dT + p dV \quad (2.30)$$

или

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV.$$

Найдем  $dV$  - полный дифференциал объема для идеальных газов, зная, что  $V = f(T, p)$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.31)$$

Из уравнения состояния идеальных газов найдем  $V$

$$V = \frac{RT}{p},$$

тогда

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}, \text{ а } \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2}.$$

Подставив значения производных в (2.31), получим выражение полного дифференциала объема

$$dV = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp. \quad (2.32)$$

Выражение (2.32) подставим в (2.30) и преобразуем

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{T} dT - \frac{R}{p} dp = \frac{(C_V + R)}{T} dT - \frac{R}{p} dp,$$

откуда

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp. \quad (2.33)$$

Интегрируя выражение (2.33) в определенных пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и от  $p_1$  до  $p_2$ , получим

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.34)$$

Уравнение (2.34) дает изменение энтропии 1 моля идеального газа в процессе, в котором одновременно меняются температура и давление. Если провести необходимые преобразования выражения (2.34), выразив давление через объем, то можно получить изменение энтропии 1 моля газа в процессе, в котором меняются температура и объем

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.35)$$

## 2.8. Энтропия необратимых процессов. Принцип возрастания энтропии

При необратимых процессах

$$dS \neq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.36)$$

Общее количество работы в необратимом цикле Карно меньше, чем в обратимом, так как

$$\eta_{\text{необр.}} < \eta_{\text{обр.}}. \quad (2.37)$$

Для необратимого цикла Карно

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0. \quad (2.38)$$

Для любого необратимого цикла

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (2.39)$$

Пусть система совершает круговой процесс, состоящий из 2-х некруговых а и б, причем, процесс а - необратимый, а процесс б - обратимый (рис. 2.5.). Если какая-либо часть кругового процесса необратима, то и весь процесс необратим, то есть

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_a dS + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b < 0; \quad (2.40)$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0; \quad (2.41)$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.42)$$



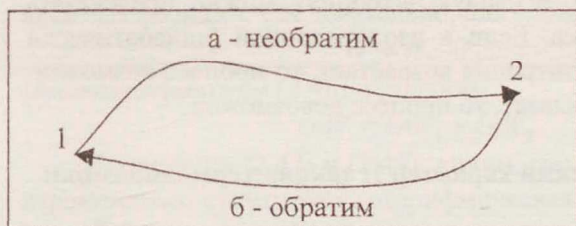


Рис. 2.5. Круговой процесс, в котором участок а - необратим, а участок б - обратим

Следовательно, для необратимого процесса

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.43)$$

Объединяя выражения  $dS$  для обратимых и необратимых процессов, запишем

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.44)$$

Это наиболее общее математическое выражение второго начала термодинамики, которое может быть использовано для определения направления протекания процессов в изолированной (адиабатически замкнутой) системе.

В изолированной системе  $Q = \text{const}$ , а  $\delta Q = 0$ , следовательно,

$$dS \geq 0. \quad (2.45)$$

Таким образом, энтропия постоянна в обратимом (равновесном) процессе и возрастает в необратимом (неравновесном) процессе. Так как любой самопроизвольный процесс необратим, то в таких процессах энтропия возрастает. В этом и состоит принцип возрастания энтропии. Энтропия возрастает до максимума

$$S = \max \\ dS = 0. \quad (2.46)$$

Выражения (2.46) являются условиями равновесия в изолированной системе.

Таким образом, исследуя энтропию, можно предсказать направление процесса. Если в изолированной (адиабатически замкнутой) системе энтропия возрастает, то процесс возможен. Если же энтропия убывает, то процесс невозможен.

## 2.9. Статистический характер II закона термодинамики

Если изолированная система переходит из состояния менее вероятного в состояние более вероятное, то такой переход сопровождается ростом энтропии. Следовательно, энтропия как функция состояния системы и вероятность как статистическое понятие связаны между собой математической зависимостью, то есть  $S=f(W)$ , где  $W$  – термодинамическая вероятность.

*Термодинамическая вероятность – это число микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние.*

Рассмотрим систему, состоящую из 2-х частей (рис. 2.6), каждая из которых характеризуется определенными значениями энтропии и термодинамической вероятности.

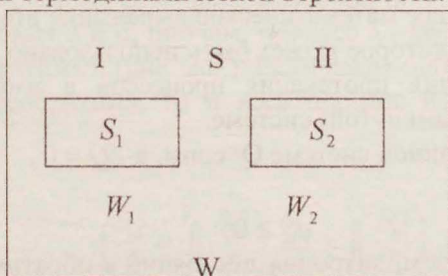


Рис. 2.6. Связь между энтропией и термодинамической вероятностью

Энтропия сложной системы  $S$  равна

$$S = S_1 + S_2, \quad (2.47)$$

так как энтропия есть величина аддитивная.

Термодинамическая вероятность  $W$  обладает свойством мультипликативности, согласно которому вероятность сложно-

го события равна произведению вероятностей отдельных независимых событий. Следовательно, для сложной системы

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (2.48)$$

Прологарифмируем (2.48) и получим

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2. \quad (2.49)$$

Сопоставив (2.47) и (2.49), видим, что между энтропией и вероятностью существует логарифмическая зависимость.

Действительно, Больцманом получена формула

$$S = k \ln W, \quad (2.50)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Она равна  $k = \frac{R}{N_A}$  ( $R$  – универ-

сальная газовая постоянная,  $N_A$  – число Авогадро). С точки зрения статистики энтропию можно рассматривать как меру беспорядка в системе. Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю, так как в таком кристалле частицы, находящиеся строго в узлах кристаллической решетки, колебательные движения прекращают. При  $W_0 = 1$  энтропия согласно (2.50) равна нулю. С ростом температуры увеличивается энтропия, так как возрастает беспорядок в системе. При любых агрегатных переходах (твердое  $\longrightarrow$  жидкое  $\longrightarrow$  газообразное) происходит скачкообразное изменение энтропии.

Таким образом, уравнение Больцмана (2.50) является основным уравнением статистической термодинамики. Это уравнение связывает основную функцию второго начала термодинамики – энтропию – с основной величиной статистической термодинамики – термодинамической вероятностью. Оно позволяет объяснить статистический характер второго закона термодинамики.



## 2.10. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы

$U, H, S, F, G$  – характеристические функции, где  $U$  – внутренняя энергия,  $H$  – энтальпия,  $S$  – энтропия,  $F$  – энергия Гельмгольца,  $G$  – энергия Гиббса.

$U, H, F, G$  – термодинамические потенциалы.

*Характеристическая функция – такая функция состояния системы, с помощью которой или её производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы.*

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если в закрытых аппаратах, например в автоклавах. В химической технологии о направлении процесса и равновесии в системе при постоянных давлении и температуре судят по изменению энергии Гиббса или при постоянных объеме и температуре по изменению энергии Гельмгольца. Это связано с тем, что на практике рассмотрение изолированных систем и использование  $\Delta S$  в качестве критерия равновесия и направления процесса крайне неудобно, так как адиабатическую замкнутость системы реализовать трудно.

### 2.10.1. Условия равновесия при постоянных объеме и температуре. Свободная энергия Гельмгольца

Рассмотрим систему, в которой происходит процесс при постоянном объеме и температуре. Воспользуемся соотношением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.51)$$

Математическое выражение I закона термодинамики через внутреннюю энергию записывается следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdV.$$

При постоянном объеме оно принимает вид

$$\delta Q = dU. \quad (2.52)$$

Подставив (2.52) в (2.51), получим

$$dS \geq \frac{dU}{T}.$$

Преобразуем

$$dU \leq TdS; \quad dU - TdS \leq 0.$$

Так как  $T = \text{const}$ , то

$$d(U - TS) \leq 0. \quad (2.53)$$

Разность в скобках обозначается буквой  $F$  и называется свободной энергией Гельмгольца или изохорно-изотермическим потенциалом:

$$F = U - TS. \quad (2.54)$$

Это – определяющее математическое выражение для свободной энергии Гельмгольца:

$$dF \leq 0, \quad (2.55)$$

знак  $<$  относится к необратимым процессам, знак  $=$  – к обратимым процессам.

Мы видим, что при постоянных объеме и температуре критерием направленности процессов является изменение свободной энергии Гельмгольца.

Самопроизвольный изохорно-изотермический процесс сопровождается убылью свободной энергии Гельмгольца.

$$F = \min, \quad (2.56)$$

$$dF = 0.$$

Выражения (2.56) являются условиями равновесия в изохорно-изотермическом процессе.

Подставим в уравнение  $\delta Q = dU + \delta A$   $\delta Q = TdS$ . Получим математическое выражение I и II законов термодинамики:

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (2.57)$$

Откуда  $\delta A \leq TdS - dU$  и так как  $T = \text{const}$ , то

$$\delta A \leq -dF. \quad (2.58)$$

Для равновесных процессов имеем

$$\delta A = -dF \text{ или } A_{\max} = -\Delta F. \quad (2.59)$$

Убыль свободной энергии Гельмгольца равна максимальной работе обратимого изотермического процесса. В этом состоит физический смысл убыли изохорно-изотермического потенциала.

### 2.10.2. Условия равновесия при постоянных давлении и температуре. Свободная энергия Гиббса

Воспользуемся соотношением (2.51) и математическим выражением I закона термодинамики через энтальпию.

$$\delta Q = dH - Vdp.$$

При  $p = \text{const}$   $\delta Q = dH$  и  $dS \geq \frac{dH}{T}$ .

Преобразуем полученное выражение

$$TdS \geq dH; \quad dH - TdS \leq 0.$$

При  $T = \text{const}$

$$d(H - TS) \leq 0. \quad (2.60)$$

Выражение в скобках обозначается буквой  $G$  и называется свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом:

$$G = H - TS. \quad (2.61)$$

Это — определительное математическое выражение для изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса):

$$dG \leq 0. \quad (2.62)$$

Знак  $<$  относится к необратимым процессам знак  $=$  - к обратимым процессам.

Самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью свободной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} G &= \min, \\ dG &= 0. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Выражения (2.63) являются условиями равновесия в изобарно-изотермическом процессе.



Таким образом, при постоянных давлении и температуре критерием направленности процессов является убыль свободной энергии Гиббса.

Подставив в уравнение  $\delta Q = dH - Vdp$   $\delta Q \leq TdS$ , получим

$$TdS \geq dH - Vdp. \quad (2.64)$$

Так как  $H = U + pV$ , то определительное выражение для  $G$  можно записать так:

$$G = U + pV - TS. \quad (2.65)$$

Сравнение (2.65) и (2.54) показывает, что  $G$  больше  $F$  на величину  $pV$

$$G = F + pV. \quad (2.66)$$

Для процесса:  $\Delta G = \Delta F + p\Delta V$ .

Или  $-\Delta G = -\Delta F - p\Delta V = A_{\max} - p\Delta V$ ,

где  $A_{\max}$  - максимальная работа обратимого изотермического процесса,  $-\Delta G$  равна разности между максимальной работой и работой расширения при  $p = \text{const}$ . Эту величину обозначим через  $A'$ :

$$A' = A - p\Delta V. \quad (2.67)$$

Она получила название *максимальной полезной работы* обратимого изобарно-изотермического процесса:

$$-\Delta G = A'. \quad (2.68)$$

Убыль свободной энергии Гиббса равна *максимально полезной работе* обратимого изобарно-изотермического процесса. В этом заключается физический смысл убыли изобарно-изотермического потенциала.

### 2.10.3. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры и объема

Запишем определительное выражение для  $F$ :

$$F = U - TS.$$

Найдем полный дифференциал:

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (2.69)$$

Из математического выражения I и II законов термодинамики найдем  $dU$

$$dU = TdS - pdU. \quad (2.70)$$

Подставив (2.70) в (2.69), получим

$$dF = -SdT - pdV. \quad (2.71)$$

Из выражения (2.71) находим зависимости свободной энергии Гельмгольца от температуры и объема в дифференциальной форме:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad (2.72)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p. \quad (2.73)$$

#### 2.10.4. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры и давления

Запишем определительное выражение для G:

$$G = H - TS.$$

Найдем полный дифференциал:

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (2.74)$$

Зная, что  $TdS = dH - Vdp$  и подставив это выражение в (2.74), получим

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.75)$$

Из выражения (2.75) получаем дифференциальные уравнения

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (2.76)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (2.77)$$

Таким образом, частные производные энергии Гельмгольца по температуре и объему и частные производные энергии Гиббса по температуре и давлению равны термодинамическим параметрам S, V или P, то есть эти функции являются характе-

ристическими функциями. Равенства 2.72, 2.73, 2.76 и 2.77) позволяют вывести ряд важных уравнений химической термодинамики.

Применим зависимость (2.77) к идеальным газам. Разделим переменные и проинтегрируем

$$\int dG = \int V dp.$$

Подставим в правой части под знак интеграла вместо  $V$   $\frac{RT}{p}$ :

$$\int dG = \int \frac{RT}{p} dp.$$

Получаем зависимость энергии Гиббса от давления в интегральном виде:

$$G = RT \ln p + \text{const}. \quad (2.78)$$

Величина const зависит от выбора стандартного состояния. Пусть  $p = p^0$ , в котором  $G = G^0$ . Тогда

$$G^0 = RT \ln p^0 + \text{const}. \quad (2.79)$$

Вычтем выражение (2.79) из (2.78) и получим

$$G - G^0 = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

или 
$$G = G^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}, \quad (2.80)$$

где  $G^0$  - стандартный изобарный потенциал, а  $p^0$  - стандартное давление.

Если в качестве стандартного состояния выбрать  $p^0 = 1 \text{ атм}$ , то выражение (2.80) примет вид

$$G = G^0 + RT \ln p, \quad (2.81)$$

а  $G^0$  является изобарным потенциалом при  $p=1 \text{ атм}$ .

Если за стандартное состояние принять  $p^0 = 101,1 \text{ кПа}$ , то  $G^0$  является изобарным потенциалом при  $p=101,3 \text{ кПа}$ , а зависимость (2.80) можно представить в следующем виде



$$G = G^0 + RT \ln \bar{p}, \quad (2.82)$$

где  $\bar{p} = P/P^0$  - относительное давление (величина безразмерная).

На основе вышеизложенного становится понятным, почему свободную энергию Гельмгольца и Гиббса называют термодинамическими потенциалами; они *уменьшаются* в самопроизвольном процессе и приобретают минимальные значения в состоянии равновесия. (Аналогия с электрическим потенциалом: при соединении проводником двух тел, несущих электрический заряд, электричество будет переходить от тела, обладающего более высоким потенциалом, к телу с более низким потенциалом. При этом потенциалы обоих тел будут выравниваться). Энтропия не является термодинамическим потенциалом, так как в изолированной системе в случае протекания самопроизвольного процесса она *возрастает*.

Соотношение между характеристическими функциями показано на рис. 2.7.

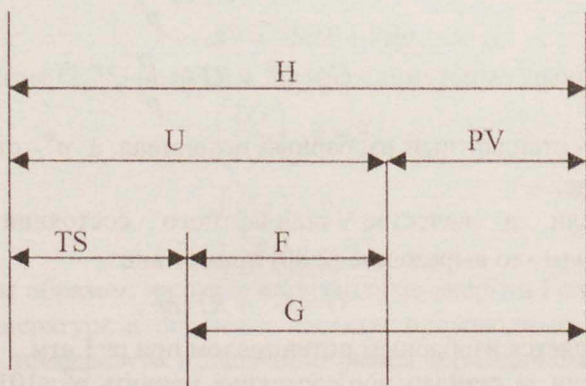


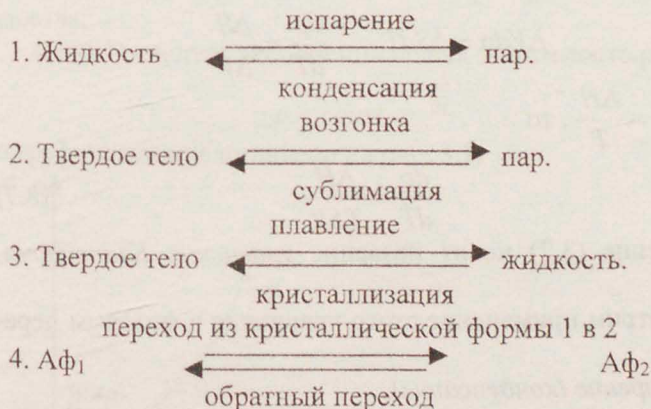
Рис. 2.7. Схема соотношения между характеристическими функциями

### ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, находящегося в состоянии равновесия, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Такие переходы называются *фазовыми* или *превращениями агрегатного состояния*.

Рассмотрим фазовые переходы, при которых не изменяется свободная энергия Гиббса, а энтропия, энтальпия и объем меняются скачкообразно, то есть

$$\Delta G = 0; \Delta S \neq 0; \Delta H \neq 0; \Delta V \neq 0.$$



Если фазы  $A_1$  и  $A_2$  находятся в равновесии

$$A_1 \rightleftharpoons A_2, \quad (3.1)$$

то

$$G_1 = G_2, \quad (3.2)$$

где  $G_1$  – свободная энергия Гиббса фазы  $A_1$ , а  $G_2$  – свободная энергия Гиббса фазы  $A_2$ .

Если изменить  $T$  и  $p$ , то равновесие нарушится, и вещество перейдет из фазы с большим значением термодинамического потенциала в фазу, где потенциал меньше.

Если же менять параметры таким образом, чтобы равенство свободной энергии Гиббса в обеих фазах сохранилось, то равновесие не нарушится, то есть

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2. \quad (3.3)$$

Следовательно, условием сохранения равновесия (3.1) при изменении параметров  $T$  и  $p$  является равенство

$$dG_1 = dG_2. \quad (3.4)$$

Раскрыв значения полных дифференциалов, получим

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_T dT \quad (3.5)$$

или

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT. \quad (3.6)$$

Далее проведем преобразование

$$\Delta V dp = \Delta S dT \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Так как  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ , то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) носит название *уравнения Клапейрона-Клаузиуса*.

Рассмотрим применение этого уравнения к фазовым переходам.

### 1. Испарение (конденсация).

жидкость  $\rightleftharpoons$  пар.

Для испарения  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta V > 0$ , поэтому производная  $\frac{dp}{dT} > 0$ , то есть давление насыщенного пара  $p$  всегда возрастает с температурой.

Так как молярный объем жидкости намного меньше объема пара, то

$$\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{жид.}} \cong V_{\text{пар}}.$$



Считая пар идеальным газом и используя уравнение Клапейрона – Менделеева, найдем, что  $\Delta V = V_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}$ . Подставив это значение в (3.7), получим

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.8)$$

В случае приближенного интегрирования считают

$\Delta H = \text{const}$ , тогда выражение (3.8) дает зависимость

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + i, \quad (3.9)$$

где  $i$  – условная химическая постоянная, зависящая от природы вещества.

Из (3.9) следует экспоненциальная зависимость  $p$  от  $T$ :

$$p = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (3.10)$$

что графически представлено на рис. 3.1.

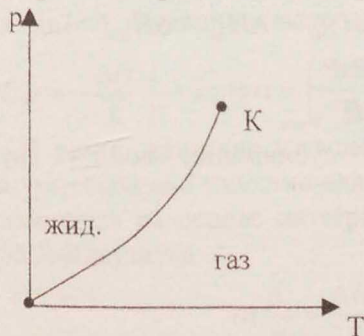


Рис. 3.1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

$K$  – критическая точка, в которой исчезает различие между жидкостью и паром. Система становится однофазной. Диаграмму, представленную на рис.3.1, можно рассматривать как зависимость температуры кипения жидкости от давления. Отсюда следует, что температура кипения – это температура,

при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению.

## 2. Возгонка (сублимация).

твердое тело  $\rightleftharpoons$  пар.

Процесс перехода твердого тела в пар можно осуществить через плавление твердого тела с последующим его испарением (рис.3.2).



Рис. 3.2. Схема, поясняющая процесс возгонки

Из рис.3.2. видно, что  $\Delta H_{\text{возг.}} = \Delta H_{\text{пл.}} + \Delta H_{\text{исп.}}$ . Так как

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \text{ то } \left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{возг.}} > \left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{исп.}}$$

Значит, кривая  $p = \varphi(T)$  для сублимации пойдет круче (рис.3.3.).

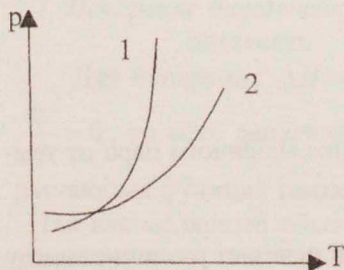


Рис.3.3. Зависимость  $p = \varphi(T)$  для возгонки (1) и испарения (2)

Точка пересечения – тройная точка соответствует условию равновесия трех фаз: твердой, жидкой, газообразной.

Для процессов испарения и возгонки удобно пользоваться уравнением Клаузиуса в форме (3.9). С его помощью решают следующие задачи:

а) определение скрытой теплоты испарения  $\Delta H$  чаще всего выполняется графически. Опытным путем находят несколько значений  $p$  для различных температур и строят график в координатах  $\ln p - \frac{1}{T}$  (рис.3.4);

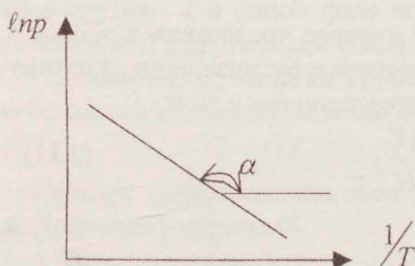


Рис. 3.4. Функциональная зависимость  $\ln p = f(1/T)$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + i; \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}, \quad \text{откуда } \Delta H = -R \operatorname{tg} \alpha;$$

б) расчет давления насыщенного пара для заданной температуры, если оно известно для какой-либо иной температуры, производится на основе интегральной формы уравнения Клайпейрона-Клаузиуса

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

в) определение точной зависимости давления насыщенного пара от температуры проводится с учетом зависимости теплоты фазового перехода от температуры по закону Кирхгофа:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT,$$

где  $\Delta H_0$  - константа,  $\Delta C_p = C_{p(\text{пара})} - C_{p(\text{жид.})}$ .



$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\Delta H_0 + \int \Delta C_p dT}{RT^2},$$

откуда

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + \gamma,$$

где  $\gamma$  - постоянная интегрирования, или истинная химическая постоянная (приводится в справочниках).

### 3. Плавление (кристаллизация).

тв. тело  $\rightleftharpoons$  жидкость

В данном случае больший интерес представляет вопрос о том, как давление влияет на температуру плавления, поэтому уравнение Клапейрона – Клаузиуса запишем в виде

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}, \quad (3.11)$$

где  $\Delta V = V_{ж} - V_{тв.}$

Из уравнения (3.11) видно, что знак производной  $\frac{dT}{dp}$  зависит от знака  $\Delta V$ . Для большинства веществ  $\Delta V = V_{ж} - V_{тв.} > 0$ , и значит  $\frac{dT}{dp} > 0$ , то есть с повышением давления температура плавления повышается. Но для воды и висмута  $\Delta V < 0$  и  $\frac{dT}{dp} < 0$ , то есть с повышением давления температура плавления понижается.

Уравнение (3.11) применимо и для перехода из одной кристаллической модификации вещества в другую. Тогда  $\Delta V$  и  $\Delta H$  соответственно разность объёмов и теплота перехода из низкотемпературной в высокотемпературную модификацию.

## ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 4.1. Химический потенциал

При протекании многих процессов происходит изменение состава системы, то есть изменяется количество молей компонентов. Например, в ходе химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции увеличивается. При фазовых переходах компонент переходит из одной фазы в другую, и в одной фазе количество этого компонента уменьшается, а в другой фазе увеличивается.

Следовательно, энергия Гиббса представляет собой функцию не только температуры и давления, но и состава системы:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i).$$

Полный дифференциал энергии Гиббса  $dG$  можно записать следующим образом:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j} dn_2 + \dots,$$

где  $n_i$  - постоянное количество всех компонентов,

$n_j$  - постоянное количество всех компонентов, кроме одного (изменение которого рассматривается).

Обозначим

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i, \quad (4.1)$$

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го компонента.

Химический потенциал — важная термодинамическая функция. Применение его к изучению равновесия в различных термодинамических системах введено Дж. Гиббсом. Из выражения (4.1) следует, что химический потенциал  $i$ -го компонента частная производная свободной энергии Гиббса по количеству молей  $i$ -го компонента при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех остальных компонентов. Другими

словами, химический потенциал  $i$ -го компонента равен приращению энергии Гиббса при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении. Понятие «большой объем системы» означает, что состав системы практически не меняется после добавления 1 моля компонента. Химический потенциал чистого вещества равен свободной энергии Гиббса одного моля этого вещества:  $\mu_i = G_i$ , так как при изменении количества чистого вещества на 1 моль энергия Гиббса изменяется на величину, равную энергии Гиббса 1 моля вещества.

Выражение полного дифференциала  $dG$  с учетом (4.1) можно записать следующим образом:

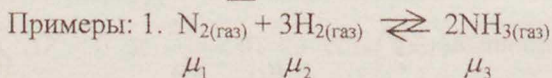
$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i. \quad (4.2)$$

Для изобарно-изотермических процессов

$$dG_{p,T} = \sum \mu_i dn_i. \quad (4.3)$$

Так как изобарный потенциал является критерием направленности процессов ( $dG \leq 0$ ), то и химический потенциал также может быть использован для выражения условия равновесия сложной многокомпонентной системы, а также критерия направленности процесса в такой системе:

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0. \quad (4.4)$$

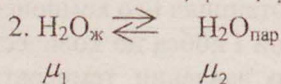


Предположим, что реакция сместилась вправо, тогда

$$dn_1 = -dn; dn_2 = -3dn; dn_3 = 2dn.$$

$$-\mu_1 dn - 3\mu_2 dn + 2\mu_3 dn \leq 0;$$

$2\mu_3 - \mu_1 - 3\mu_2 < 0$  - условие протекания реакции в сторону синтеза аммиака.  $\mu_1 + 3\mu_2 = 2\mu_3$  - условие равновесия в системе.





Пусть происходит процесс испарения воды, то есть равновесие смещается вправо. Тогда  $dn_1 = -dn$  — изменение числа молей жидкой воды;  $dn_2 = dn$  — изменение числа молей пара.

$$-\mu_1 dn + \mu_2 dn \leq 0 \quad \mu_2 - \mu_1 < 0$$

$$\text{или } \mu_2 < \mu_1.$$

Это есть условие протекания процесса испарения (то есть компонент самопроизвольно переходит из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом).  $\mu_1 = \mu_2$  — условие равновесия в системе.

#### 4.2. Химический потенциал компонентов в смеси идеальных газов

Любые равновесные свойства можно выразить через химический потенциал. Если известна зависимость химического потенциала от  $p$  и  $T$ , то можно через параметры состояния выразить равновесные свойства чистых газов и их смесей. Если процесс проводится при постоянной температуре, то зная, что

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \text{ получим:}$$

$$dG = Vdp. \quad (4.5)$$

Учитывая, что для 1 моля вещества  $G_i = \mu_i$ , имеем:

$$d\mu = Vdp. \quad (4.6)$$

Из уравнения состояния идеальных газов найдем  $V = \frac{RT}{p}$

и подставим в (4.6):

$$d\mu = RT \int d \ln p \quad (4.7)$$

или

$$\mu = \text{const} + RT \ln p, \quad (4.8)$$

где const — постоянная интегрирования, которая зависит от выбора стандартного состояния.

Пусть при стандартном давлении  $p^0$  химический потенциал равен  $\mu^0$ , тогда

$$\mu^0 = \text{const} + RT \ln p^0. \quad (4.9)$$

Вычтем из (4.8) выражение (4.9) и получим

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

или 
$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (4.10)$$

Если за стандартное давление принять  $p^0 = 1$  атм., то  $\mu^0$  является стандартным химическим потенциалом при этом давлении. Выражение (4.10) примет вид:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (4.11)$$

Если давление выразить в кПа, то  $p^0 = 101.3$  кПа и  $\mu^0$  становится стандартным химическим потенциалом при этом давлении. Выражение (4.10) в этом случае можно представить в виде

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \hat{p}, \quad (4.12)$$

где  $\hat{p} = \frac{p}{p^0}$  - относительное давление (безразмерная величина).

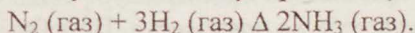
Общее давление в смеси газов складывается из парциальных давлений отдельных компонентов. Уравнение Клапейрона-Менделеева является справедливым как для отдельного идеального газа, так и для смеси идеальных газов. Можно сказать, что  $i$ -й идеальный газ в смеси ведет себя так же, как чистый  $i$ -й идеальный газ, поэтому в уравнения (4.11) и (4.12) вместо общего давления можно подставлять парциальные давления. Таким образом, в смеси идеальных газов зависимость химического потенциала  $i$ -того компонента  $\mu_i$  от парциального давления  $p_i$  этого компонента в смеси выражается уравнениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (4.13)$$

или 
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \hat{p}_i. \quad (4.14)$$

### 4.3. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия

Рассмотрим реакцию синтеза аммиака, протекающую в газовой фазе (гомогенную химическую реакцию)



Условие равновесия данной реакции с помощью химического потенциала выразится следующим образом:

$$\mu_1 + 3\mu_2 = 2\mu_3. \quad (4.15)$$

Используя зависимость (4.13) химического потенциала от парциального давления каждого компонента, получим

$$\mu_1^0 + RT \ln p_1 + 3\mu_2^0 + 3RT \ln p_2 = 2\mu_3 + 2RT \ln p_3. \quad (4.16)$$

Преобразуем это выражение

$$\frac{\mu_1^0 + 3\mu_2^0 - 2\mu_3^0}{RT} = \ln \frac{p_3^2}{p_1 p_2^3}. \quad (4.17)$$

Так как левая часть равенства (4.17) есть величина постоянная (она включает в себя стандартные значения химических потенциалов и температуру, которая также постоянна), то ее можно обозначить  $\ln K_p$

$$\ln K_p = \ln \frac{p_3^2}{p_1 p_2^3},$$

где  $K_p$  — константа равновесия. Тогда

$$K_p = \frac{p_3^2}{p_1 p_2^3}. \quad (4.18)$$

Это математическое выражение константы равновесия реакции синтеза аммиака.  $K_p$  не зависит от парциальных давлений участников реакции, а является функцией только температуры.

Для любой гомогенной реакции  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$  можно написать

$$K_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}. \quad (4.19)$$



На основании выражения (4.19) можно сформулировать закон действующих масс: отношение произведения парциальных давлений продуктов к произведению парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных коэффициентам в уравнении реакции, при данной температуре есть величина постоянная и равна константе равновесия. Подобным образом можно написать математическое выражение константы равновесия данной реакции  $K_c$  через равновесные концентрации участников реакции

$$K_c = \frac{c_c^\gamma c_d^\delta}{c_a^\alpha c_b^\beta}.$$

Установим связь между  $K_p$  и  $K_c$ . Из уравнения Клапейрона-Менделеева выразим  $p_i$  через  $C_i$

$$p_i = c_i RT.$$

Тогда

$$K_p = \frac{c_c^\gamma c_d^\delta}{c_a^\alpha c_b^\beta} (RT)^{(\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)}$$

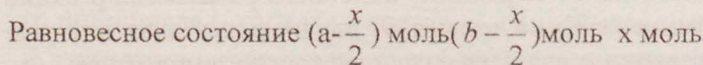
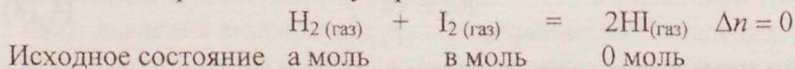
или 
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (4.20)$$

где  $\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$ .

*Практическое использование закона действующих масс.*

1. Расчет выхода продукта реакций, протекающих в газовой фазе без изменения числа молей.

Рассмотрим гомогенную реакцию:



Константа равновесия данной реакции связана с равновесными парциальными давлениями выражением

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}. \quad (4.21)$$

Парциальное давление каждого компонента находим, используя закон Дальтона

$$p_i = P \frac{n_i}{\sum n},$$

где  $P$  – общее давление, а  $\frac{n_i}{\sum n}$  – мольная доля  $i$ -го компонента.

$$\text{Тогда } \sum n = a - \frac{x}{2} + b - \frac{x}{2} + x = a + b,$$

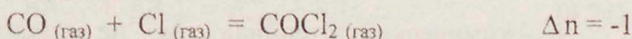
$$p_{H_2} = P \frac{a-x/2}{a+b}; p_{I_2} = P \frac{b-x/2}{a+b}; p_{HI} = P \frac{x}{a+b}.$$

Подставим значения парциальных давлений участников реакции в выражение (4.21)

$$K_p = \frac{x^2}{(a-x/2)(b-x/2)}. \quad (4.22)$$

Решая (4.22) относительно  $x$ , получим выход йодоводорода к моменту равновесия.

2. Выход продукта реакций, протекающих в газовой фазе с изменением числа молей.



Исходное состояние     $a$  моль     $b$  моль     $0$  моль

Равновесное состояние  $(a-x)$  моль  $(b-x)$  моль  $x$  моль

$$\sum n = a - x + b - x + x = a + b - x$$

$$p_{\text{CO}} = P \frac{a-x}{a+b-x}; p_{\text{Cl}_2} = P \frac{b-x}{a+b-x}; p_{\text{COCl}_2} = P \frac{x}{a+b-x};$$

$$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{Px(a+b-x)(a+b-x)}{P(a-x)P(b-x)(a+b-x)}.$$

И окончательно

$$K_p = \frac{x(a+b-x)}{P(a-x)(b-x)}. \quad (4.23)$$

Выход продукта зависит от общего давления в системе, т.е. кроме  $K_p$  необходимо знать общее давление.

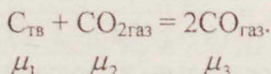
Здесь уместно вспомнить принцип Ле Шателье. Если на систему, находящуюся в равновесии, будет оказано внешнее воздействие, то система перейдет в новое состояние равнове-

сия таким путем, при котором это воздействие ослабляется. Если общее давление увеличивается, то равновесие вышеуказанной реакции смещается в сторону меньшего объема, занимаемого газообразными веществами, т.е. вправо. И наоборот, при уменьшении давления равновесие данной реакции сместится влево.

#### 4.4. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях

Гетерогенными называются реакции, в которых компоненты находятся в разных фазах.

Рассмотрим реакцию, лежащую в основе газификации твердого топлива:



Условие равновесия для данной реакции можно выразить следующим образом:

$$\mu_1 + \mu_2 = 2\mu_3.$$

$\mu_1$  - химический потенциал угля - не зависит от давления, т.к. объем твердых веществ пренебрежимо мал по сравнению с газообразными. Следовательно, расписывая зависимости потенциалов от парциальных давлений газообразных реагентов, получим

$$\mu_1 + \mu_2^0 + RT \ln p_{\text{CO}_2} = 2\mu_3^0 + 2RT \ln p_{\text{CO}}.$$

Далее преобразуем

$$\frac{\mu_1 + \mu_2^0 - 2\mu_3^0}{RT} = \ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \ln K_p$$

и окончательно

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

Для реакции окисления металла  $2\text{Me}_{\text{ТВ}} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{MeO}_{\text{ТВ}}$  математическое выражение константы равновесия имеет вид:



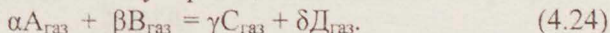
$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}.$$

Таким образом, в математические выражения  $K_p$  гетерогенных реакций входят парциальные давления только газообразных ее участников, а давления над конденсированными — твердыми и жидкими фазами — являясь величинами постоянными для данной температуры, входят в константу равновесия  $K_p$ .

#### 4.5. Уравнение изотермы и направление химических реакций. Стандартная энергия Гиббса реакции

Уравнение изотермы показывает, как изменяется энергия Гиббса системы в результате химической реакции при постоянной температуре.

Рассмотрим гомогенную реакцию:



Пусть система неравновесна и реакция идет вправо.

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

Если  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , то

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (4.25)$$

$$dn_A = -\alpha dn; dn_B = -\beta dn; dn_C = \gamma dn; dn_D = \delta dn$$

$$dG = (\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B)dn$$

или 
$$\frac{dG}{dn} = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B. \quad (4.26)$$

$\frac{dG}{dn}$  — изменение изобарного потенциала системы, приходящееся на 1 моль реагента или продукта. Эта величина является конечной и обозначается  $\Delta G$ . Она представляет собой изменение свободной энергии Гиббса системы (4.24)

$$\Delta G = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B. \quad (4.27)$$

Так как  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ , то

$$\Delta G = \gamma \mu_C^0 + \gamma RT \ln p_C + \delta \mu_D^0 + \delta RT \ln p_D - \alpha \mu_A^0 - \alpha RT \ln p_A - \beta \mu_B^0 - \beta RT \ln p_B$$

$$\text{или} \quad \Delta G = \gamma \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - \alpha \mu_A^0 - \beta \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}. \quad (4.28)$$

Введя обозначение  $\sum \mu_i^0 = \Delta G^0$ , получим

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}, \quad (4.29)$$

где  $\Delta G^0$  - стандартное изменение свободной энергии Гиббса для данной реакции.

$\Delta G = \Delta G^0$ , когда  $p_A = p_B = p_C = p_D = 1 \text{ атм.}$ , то есть  $\Delta G^0$  - изменение изобарного потенциала при равенстве начальных давлений всех участников реакции одной атмосфере.

При равновесии  $\Delta G = 0$ , а  $\frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = K_p$  и (4.29) принимает вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (4.30)$$

Подставив (4.30) в (4.29), имеем

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} - \ln K_p \right), \quad (4.31)$$

или, обозначая соотношение неравновесных давлений буквой  $\Pi$ , получим

$$\Delta G = RT (\ln \Pi - \ln K_p). \quad (4.32)$$

Это и есть уравнение изотермы химической реакции.  $\Delta G$  по абсолютному своему значению характеризует степень удаленности системы от равновесия, а по знаку - направление процесса. Если  $\Pi < K_p$ , то  $\Delta G < 0$ , значит реакция идет самопроизвольно в прямом направлении. Напротив, если  $\Pi > K_p$ , то  $\Delta G > 0$  и реакция пойдет справа налево. Так как  $\Delta G$  характеризует способность химических веществ к взаимодействию друг с другом, то эту величину называют *мерой химического средства*.

#### 4.6. Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции от температуры

Для состояния системы  $G = H - TS$ ;  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Для процесса (в том числе для химической реакции) имеем:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (4.33)$$

Соотношение (4.33) называется уравнением Гиббса-Гельмгольца и дает зависимость  $\Delta G$  от температуры.

Представив уравнение (4.33) в виде

$$\Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \Delta H \text{ и умножив его на } \left(-\frac{1}{T^2}\right), \text{ получим}$$

$$\frac{T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (4.34)$$

Левая часть выражения (4.34) представляет собой развернутую производную от  $\frac{\Delta G}{T}$ , поэтому можно написать:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (4.35)$$

Это уравнение также носит название уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Уравнение (4.35) справедливо для любого изменения изобарного потенциала, в том числе и стандартного  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ . Подставляя это значение в уравнение (4.35), получим

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.36)$$



Уравнение (4.36) есть зависимость  $\ln K_p$  от температуры в дифференциальном виде – уравнение изобары химической реакции (уравнение Вант-Гоффа).

Чтобы рассчитать значения  $\Delta G$  и  $K_p$  химической реакции от температуры, уравнения (4.35) и (4.36) надо интегрировать.

*Интегрирование уравнения Гиббса-Гельмгольца.*

$$\frac{\Delta G}{T} = - \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I.$$

Чтобы взять интеграл, надо знать зависимость  $\Delta H = f(T)$ , которая дается уравнением Кирхгоффа

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \text{ или в интегральном виде}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3.$$

Тогда 
$$\frac{\Delta G}{T} = - \int \frac{\Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3}{T^2} dT + I$$

или 
$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta a_0 T \ln T - \frac{\Delta a_1}{2} T^2 - \frac{\Delta a_2}{6} T^3 + IT, \quad (4.37)$$

где  $I$  – постоянная интегрирования, часто определяется по известному для какой-либо температуры экспериментальному значению  $\Delta G$ .

*Интегрирование уравнения Вант-Гоффа*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

1. Тепловой эффект химической реакции постоянен ( $\Delta H = \text{const}$ ). Тогда

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{RT} + C, \quad (4.38)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Из этого соотношения по графику  $\ln K_p = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ , который может быть получен опытным путем, можно определить теплоту химической реакции  $\Delta H$  (рис.4.1). На этом графике зависимость 1 – для экзотермических, а 2 – для эндотермических реакций.

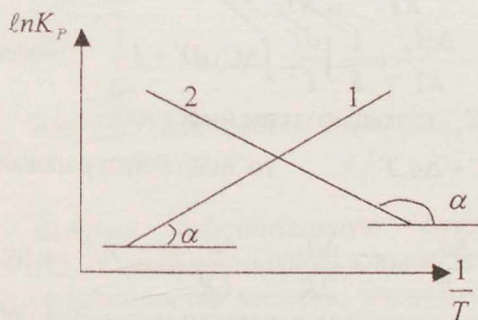


Рис. 4.1. Зависимость  $\ln K_p$  от  $\frac{1}{T}$

Угловой коэффициент  $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}$ , откуда  $\Delta H = -R \operatorname{tg} \alpha$ .

При интегрировании в определенных пределах имеем

$$\int_{\ln K_{p_1}}^{\ln K_{p_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2},$$

откуда

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.39)$$

Зная теплоту процесса  $\Delta H$ , можно найти константу равновесия реакции для заданной температуры, если она дана для какой-либо другой температуры. Уравнение (4.39) позволяет также рассчитать тепловой эффект реакции по двум значениям констант равновесия для известных температур.

2. Тепловой эффект реакции зависит от температуры ( $\Delta H = f(T)$ )

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT.$$

Подставив эту зависимость в уравнение Вант-Гоффа, получим:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H_0 dT}{RT^2} + \frac{dT}{RT^2} \int \Delta C_p dT,$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + I.$$

Если зависимость  $\Delta C_p$  от температуры имеет вид

$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots$ , то после интегрирования найдем

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + I', \quad (4.40)$$

где  $I'$  – константа интегрирования, для нахождения которой надо определить константу равновесия  $K_p$  для какой-либо температуры  $T_1$ . Это в большинстве случаев сделать невозможно.

#### 4.7. Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка

Таким образом, исходя из первого и второго законов термодинамики, с помощью которых были выведены уравнения Гиббса-Гельмгольца и Вант-Гоффа, нельзя теоретически рассчитать  $\Delta G$  и  $K_p$ . На рис.4.2. показаны функциональные кривые зависимости от температуры  $\Delta H$  и  $\Delta G$ . Ход кривой  $\Delta H=f(T)$  является вполне определенным и задается уравнением Кирхгоффа. Для зависимости  $\Delta G=f(T)$  вследствие неопределенности константы интегрирования  $I$  можно представить множество кривых (пунктирные линии). На самом деле существует лишь одна кривая зависимости  $\Delta G=f(T)$  (сплошная линия на рис.4.2), ход которой описывается уравнением (4.37) при вполне определенном значении константы интегрирования  $I$  и которая при  $T=0$  идет горизонтально.



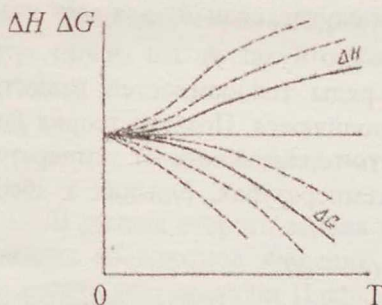


Рис. 4.2. Зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta G$  процесса в конденсированных системах от  $T$

Выбрать действительную функциональную кривую  $\Delta G=f(T)$  на основании использования только термических данных (теплоемкостей веществ, теплового эффекта реакции при какой-либо температуре) позволила тепловая теорема, сформулированная В.Нернстом в 1906 году. При абсолютном нуле и вблизи него кривые  $\Delta H=f(T)$  и  $\Delta G=f(T)$  имеют общую касательную, параллельную оси температур. Математически это можно выразить следующим образом:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Это и есть условие для нахождения действительной кривой  $\Delta G=f(T)$  из общего семейства кривых: это та кривая, касательная к которой при  $T=0$  горизонтальна.

Из тепловой теоремы вытекает ряд выводов.

$$1. \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0} = 0, \text{ следовательно, при } T \rightarrow 0 \Delta C_p = 0.$$

При температурах, близких к абсолютному нулю, реакции в конденсированных системах идут без изменения теплоемкостей.

Так как  $\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2$ , то при  $T \rightarrow 0$   $\Delta C_p = \Delta a_0 = 0$ .

Это может быть лишь в том случае, если  $a_0$  для всех участвующих в реакции веществ равно нулю. А это значит, что экспериментальные степенные ряды теплоемкостей веществ при низких температурах не выполняются. Позднее теория Дебая дала кубическую зависимость теплоемкости от температуры, которая справедлива при температурах, близких к абсолютному нулю:

$$C_V = C_P = \alpha T^3.$$

2. Ранее была выведена зависимость  $\Delta G$  от температуры (4.38):

$$\Delta G = \Delta H_0 + \Delta a_0 T \ln T - \frac{\Delta a_1}{2} T^2 - \frac{\Delta a_2}{6} T^3 + IT.$$

Учитывая, что  $\Delta a_0 = 0$ , получаем

$$\Delta G = \Delta H_0 - \frac{\Delta a_1}{2} T^2 - \frac{\Delta a_2}{6} T^3 + IT.$$

Дифференцируем это уравнение по температуре:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta a_1 T - \frac{\Delta a_2}{2} T^2 + I.$$

При  $T=0$   $\frac{d\Delta G}{dT} = 0$ , а следовательно, постоянная интегрирования также равна нулю, то есть  $I=0$ .

Таким образом, для конденсированных систем неопределенность в выборе  $\Delta G=f(T)$  устраняется, так как константа интегрирования в уравнениях (4.37) и (4.40) равна нулю.

$$3. \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = 0, \text{ следовательно при } T \rightarrow 0 \Delta S = 0. \text{ При}$$

температурах, близких к абсолютному нулю, химические реакции идут без изменения энтропии.

Позднее Планк (1912) расширил этот вывод, сформулировав свой постулат:

*Энтропия чистого кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.*

$$T=0, S_0=0.$$

Тепловая теорема Нернста и постулат Планка, дополняя друг друга, составляют содержание третьего закона термодинамики.

#### 4.7.1. Абсолютные значения энтропии

В рамках второго закона термодинамики невозможно вычислить абсолютное значение энтропии системы. Такую возможность дает постулат Планка.

Интегрируя уравнение (2.24) с учетом того, что при  $T = 0, S_0 = 0$  получаем:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (4.41)$$

Например, энтропия газа может быть найдена следующим образом:

$$S_{T_1} = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p, тв}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{ж}} \frac{C_{p, ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T_1} \frac{C_{p, газ}}{T} dT. \quad (4.42)$$

В настоящее время известны абсолютные значения энтропии многих веществ в стандартных условиях. Они приведены в справочниках термодинамических величин.

#### 4.7.2. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0; \quad (4.43)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p; \quad (4.44)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \Delta H_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT; \quad (4.45)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta C_p}{T}; \Delta S_T^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}; \quad (4.46)$$



Подставим (4.45) и (4.46) в (4.43):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_1}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}. \quad (4.47)$$

Расчет ведется в нескольких приближениях.

1 приближение.  $\Delta C_p = 0$ . Это приближение равносильно тому, что тепловой эффект и изменение энтропии не зависят от температуры:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_1}^0; \Delta S_T^0 = \Delta S_{T_1}^0.$$

Тогда

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 - T\Delta S_{T_1}^0 \quad (4.48)$$

и

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{T_1}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{T_1}^0}{R}. \quad (4.49)$$

2 приближение  $\Delta C_p = \text{const}$ , поэтому в соответствии с (4.45) и (4.46) получим:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta C_p (T - T_1),$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_1}^0 + \Delta C_p T \ln \frac{T}{T_1},$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 - T\Delta S_{T_1}^0 + \Delta C_p (T - T_1) - \Delta C_p T \ln \frac{T}{T_1},$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 - T\Delta S_{T_1}^0 - \Delta C_p T \left( \ln \frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1 \right), \quad (4.50)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{T_1}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{T_1}^0}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \varphi(T), \quad (4.52)$$

где  $\varphi(T) = \ln \frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1$ . Эта функция температуры дается для разных термодинамических расчетов в таблицах.  $\Delta C_p$  рекомендуется брать средним при  $T' = \frac{T_1 + T}{2}$  или использовать разность средних теплоемкостей.

## РАЗДЕЛ II. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

### ГЛАВА 5. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ. ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

*Растворами называются такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ.*

Процесс растворения в общем случае не является простым распределением молекул или ионов одного вещества среди молекул или ионов другого, но в большинстве случаев связан с различными взаимодействиями химического и физического характера между ними. Составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называют *компонентами* раствора. Во многих случаях деление их на растворитель и растворенные вещества условно. Если твердое вещество или газ растворены в жидкостях, то растворителем считается жидкость, а растворенным веществом – газ или твердое вещество. Если оба компонента – жидкости, то обычно компонент, находящийся в избытке по сравнению с другими, называется *растворителем*, остальные компоненты – *растворенные вещества*.

Количественный состав растворов выражается различными способами. Часто используют массовые доли или массовые %. В физической химии чаще характеризуют состав растворов в мольных долях или мольных %, так как зависимость свойств растворов от состава обычно проще при выражении его соотношением мольных количеств компонентов.

*Мольная доля*  $N_i$  компонента  $i$  равна отношению числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех  $k$  компонентов раствора

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} \quad (5.1)$$

Молярный процент равен  $100 N_i$ .

*Объемная доля*  $\varphi_i$  компонента  $i$  определяется по формуле

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_k}, \quad (5.2)$$

где  $V_1, V_2, \dots, V_k$  - объёмные количества компонентов. Объёмный процент равен  $100 \varphi_i$ .

*Молярная концентрация* раствора выражается числом молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$c_M = \frac{n}{V}. \quad (5.3)$$

*Моляльная концентрация* (m) раствора определяется числом молей растворенного вещества, приходящихся на 1 кг растворителя.

В течение длительного времени растворение рассматривалось в основном как химический процесс. Этого взгляда придерживался и Д.И. Менделеев. Иной взгляд развивал представитель физической теории растворов В.Ф. Алексеев, который изложил ясную точку зрения на растворение как на суммарный результат молекулярного движения и взаимного сцепления молекул.

Физическая теория растворов получила особенное развитие с 80-х годов XIX века в связи с успехами в изучении разбавленных растворов (Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд). Была создана количественная теория растворов, связанная с представлением о растворенном веществе как о газе, распространяющемся в инертном растворителе. Однако вскоре было обнаружено, что количественная теория Вант-Гоффа-Аррениуса справедлива только для очень разбавленных растворов. Многие факты указывали на взаимодействие компонентов растворов. Все попытки рассмотреть с единой точки зрения растворы любых концентраций приводили к необходимости учета химического фактора и подтверждали правильность многих мыслей Д.И. Менделеева, критиковавшего физическую теорию.

В последние десятилетия борьба двух точек зрения уступила место признанию важного значения обоих факторов и невозможности их противопоставления.



Цель термодинамики растворов состоит в том, чтобы связать различные свойства растворов и найти способы предсказывать свойства растворов, исходя из свойств чистых компонентов. Из-за очень сложного характера взаимодействия в растворах решение этой задачи в общем виде невозможно. Поэтому целесообразно рассмотреть идеализированные случаи, в которых можно отделить главные черты явления от второстепенных. В связи с этим в теории растворов рассматриваются два основных типа растворов: бесконечно *разбавленные* (или просто разбавленные) и идеальные растворы.

*Разбавленный* раствор – это раствор, в котором  $N_1 \rightarrow 1$ , а  $N_2 \rightarrow 0$ . Особенностью такого раствора является то, что молекулы растворенного вещества разделены друг от друга большим числом молекул растворителя. Поэтому в растворе имеет место только взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, а взаимодействие между молекулами растворенного вещества отсутствует.

Раствор, в котором компоненты очень близки по своим физико-химическим свойствам, называется *идеальным* раствором. Подобные растворы образуются без теплового эффекта и без изменения объема ( $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ). Например, бензол-толуол, *n*-гексан и *n*-гептан, NaCl и KCl и др. Поведение идеального раствора подобно поведению идеального газа, зависит только от концентрации компонентов и температуры.

## ГЛАВА 6. ИДЕАЛЬНЫЕ И РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

### 6.1. Давление паров компонентов над идеальным раствором

Важнейшим термодинамическим свойством раствора является давление паров его компонентов, которое может служить мерой стремления вещества к выделению из раствора.

Давление пара компонента над раствором может быть связано с его химическим потенциалом и другими свойствами.

**Закон Рауля.** *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.* Закон установлен эмпирически.

Пусть  $p_1^0$  - давление насыщенного пара чистого растворителя;  $p_1$  - давление насыщенного пара растворителя над раствором данной концентрации. Тогда

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2, \quad (6.1)$$

где  $n_i$  - количество молей: индекс 1 - для растворителя, индекс 2 - для растворенного вещества.

Преобразуем выражение (6.1):

$$p_1^0 - p_1 = N_2 p_1^0; \quad p_1 = p_1^0 (1 - N_2); \quad p_1 = p_1^0 N_1.$$

В общем виде для  $i$ -ого компонента получим

$$p_i = p_i^0 N_i. \quad (6.2)$$

Давление пара компонента над раствором - линейная функция его концентрации во всем интервале составов (рис. 6.1).

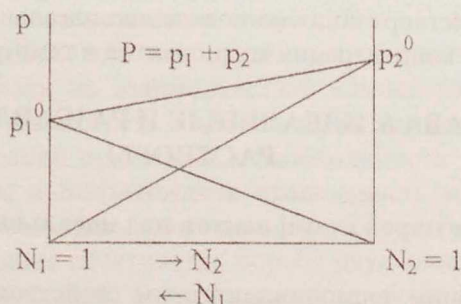


Рис. 6.1. Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для идеальных растворов

Найдем общее давление над раствором.

$$P = p_1 + p_2 = N_1 p_1^0 + N_2 p_2^0.$$

Так как  $N_1 = 1 - N_2$ , то

$$P = p_1^0 + N_2 (p_2^0 - p_1^0). \quad (6.3)$$

В реальных растворах кривые упругости пара выглядят так (рис. 6.2):

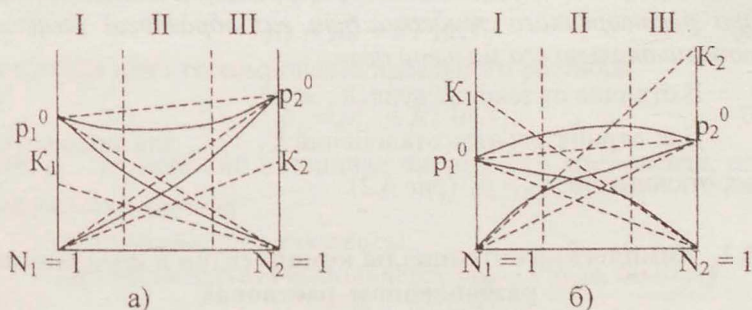


Рис. 6.2. Зависимости упругости пара от состава для реальных растворов

На рис. 6.2 (а) представлена диаграмма для отрицательных, а на рис. 6.2 (б) — положительных отклонений от закона Рауля. Положительные отклонения наблюдаются в тех случаях, когда раствор образуется с поглощением тепла ( $\Delta H > 0$ ). Образование раствора затруднено, то есть разнородные молекулы притягиваются с меньшей силой, чем однородные, и их переход в парообразную фазу облегчен. Отрицательные отклонения характерны для раствора, который образуется с выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ). Притяжение между разнородными молекулами больше, чем между однородными, что затрудняет испарение.

На диаграмме можно выделить 3 области:

- I — область разбавленных растворов 2-го компонента в 1-ом;
- III — область разбавленных растворов 1-го компонента во 2-ом;
- II — область концентрированных (реальных) растворов.



В области разбавленных растворов закон Рауля для растворителя выполняется всегда.

Для растворенного вещества отрезок кривой давления насыщенного пара в области I можно заменить прямой, уравнение которой:

$$p_2 = K_2 N_2. \quad (6.4)$$

Зависимость (6.4) носит название закона Генри, согласно которому при постоянной температуре парциальное давление пара растворенного жидкого (или газообразного) вещества пропорционально его мольной доле.

В отличие от закона Рауля  $K_2 \neq p_2^0$ .

Для отрицательных отклонений  $K_2 < p_2^0$ , для положительных отклонений  $K_2 > p_2^0$  (рис.6.2).

## 6.2. Химические потенциалы компонентов в идеальном и разбавленном растворах

Рассмотрим равновесие пара с идеальным и разбавленным растворами.

а) Идеальные растворы.

пар	$\mu'_1 \mu'_2$
р-р	$\mu_1 \mu_2$

Рис. 6.3. Схема, иллюстрирующая процесс равновесия раствор – пар

Условие равновесия:  $\mu_1 = \mu'_1$ ;  $\mu_2 = \mu'_2$ .

Считая пар смесью идеальных газов, имеем

$$\mu'_1 = \mu_1^0 + RT \ln p_1,$$

$$\mu'_2 = \mu_2^0 + RT \ln p_2,$$

$$\text{или } \mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln p_1.$$

Так как  $p_1 = p_1^0 N_1$ , то  $\mu_1 = \mu_1^{\circ'} + RT \ln p_1^0 + RT \ln N_1$  или, обозначая  $\mu_1^0 = \mu_1^{\circ'} + RT \ln p_1^0$ , где  $\mu_1^0$  - химический потенциал чистого первого компонента, равный химическому потенциалу его насыщенного пара, получим

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1. \quad (6.5)$$

Аналогично для второго компонента

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2 \quad (6.6)$$

и вообще для  $i$ -го компонента идеального раствора

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i, \quad (6.7)$$

где  $\mu_i^0$  - химический потенциал чистого  $i$ -го компонента, не зависящий от состава.

*б) Разбавленные растворы.*

Для растворителя выполняется закон Рауля, поэтому

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1.$$

Для растворенного вещества

$$\mu_2 = \mu_2' = \mu_2^{\circ'} + RT \ln p_2,$$

но в соответствии с законом Генри  $p_2 = K_2 N_2$ , тогда

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ'} + RT \ln K_2 + RT \ln N_2.$$

Обозначим сумму  $\mu_2^{\circ'} + RT \ln K_2$  через  $\mu_2^*$ .

Величина  $\mu_2^* = \mu_2^{\circ'} + RT \ln K_2$  - не зависит от состава и

поэтому

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln N_2, \quad (6.8)$$

где  $\mu_2^* \neq \mu_2^0$ .

$$\mu_2^0 = \mu_2' = \mu_2^{\circ'} + RT \ln p_2^0.$$

Сравнивая эти уравнения, получим:

$$\mu_2^* - \mu_2^0 = RT \ln \frac{K_2}{p_2^0}. \quad (6.9)$$

При отрицательных отклонениях от закона Рауля  $K_2 < p_2^0$  и следовательно,  $\mu_2^* < \mu_2^0$ , при положительных -  $K_2 > p_2^0$ , и  $\mu_2^* > \mu_2^0$ .

### 6.3. Растворы нелетучих веществ в жидкостях

Для растворов нелетучих веществ в жидкостях  $p_2 \ll p_1$ ;

$$P \cong p_1 = p_1^0 N_1; P < p_1^0.$$

Следовательно, раствор должен закипать при более высоких, а замерзать при более низких температурах, чем чистый растворитель (рис.6.4).

С увеличением концентрации растворенного вещества в растворе давление пара растворителя при данной температуре  $T$  понижается (точки В, В', В''); температура замерзания раствора понижается (точки О, О', О''); температура кипения раствора повышается (точки А, А', А'').

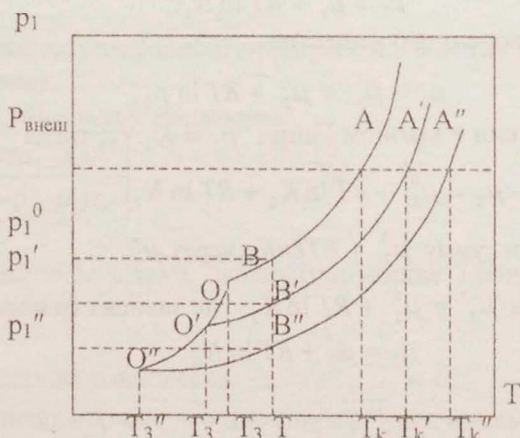


Рис. 6.4. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замерзания раствора от концентрации растворенного вещества: ОА – чистый растворитель; О'А' – разбавленный раствор, О''А'' - более концентрированный раствор



*а) Повышение температуры кипения раствора.*

Для разбавленных растворов нелетучего вещества.

$$T^0 < T; \Delta T = T - T^0.$$

Эта разность тем больше, чем больше мольная доля растворенного вещества в растворе. Пусть раствор подчиняется закону Рауля.

Найдем зависимость  $\Delta T$  от концентрации раствора при давлении насыщенного пара, равном постоянному внешнему давлению.

$$p_1 = p_1^0 N_1 = P_{\text{сн.}} = 1 \quad P_{\text{сн.}} = 1 \text{ атм.}$$

Прологарифмируем, а затем продифференцируем это выражение по температуре

$$\frac{d \ln p_1^0}{dT} + \frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{d \ln P_{\text{сн.}}}{dT} = 0, \quad (6.10)$$

$$\frac{d \ln p_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{RT^2} \quad \text{— уравнение Клапейрона-Клаузиуса.} \quad (6.11)$$

Сопоставив (6.10) и (6.11), можно написать

$$-\frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{RT^2}$$

или

$$-\frac{d \ln(1 - N)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{RT^2}, \quad (6.12)$$

где  $N$  - мольная доля растворенного нелетучего вещества.

Интегрируя это уравнение в пределах от  $T_0$  с концентрацией раствора  $N=0$  до  $T$  с концентрацией раствора  $(1-N)$  и принимая  $\Delta H = \text{const}$  в небольшом интервале температур

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{\text{исп.}} dT}{RT^2} = - \int_{\ln 1}^{\ln(1-N)} d \ln(1 - N),$$

$$\text{получим } -\ln(1 - N) = \frac{\Delta H_{\text{исп.}} (T - T_0)}{RT_0 T}. \quad (6.13)$$

Левую часть разложим в ряд:

$$-\ln(1-N) = N + \frac{N^2}{2} + \frac{N^3}{3} + \dots$$

$N$  - величина очень малая, так как растворы разбавленные. Тем более малы и остальные члены ряда, поэтому ограничимся только первым слагаемым

$$-\ln(1-N) = N. \quad (6.14)$$

Из (6.13) и (6.14) получим

$$N = \frac{\Delta H_{\text{исп}}(T - T_0)}{RT_0^2}; \quad \Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} N;$$

$N = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$  - молярная доля растворенного вещества.

Так как  $n_2 \ll n_1$ , то  $N \ll 1$

$$N = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{q_1 / M_1},$$

где  $q_1$  - масса растворителя;  $M_1$  - молярная масса растворителя:

$$N = \frac{n_2 \cdot M_1}{q_1}; \quad \Delta T = \frac{RT_0^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot q_1} n_2. \quad (6.15)$$

Чаще расчет ведут на 1 кг (1000 г) растворителя, а количество растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя, есть молярная концентрация  $m_2$ . Подставив в выражение (6.15) вместо  $q_1$  - 1000 г, а вместо  $n_2$  -  $m_2$ , получим окончательно

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000} m_2. \quad (6.16)$$

Выражение (6.16) устанавливает связь между повышением температуры кипения раствора с молярной концентрацией.

В коэффициенте перед  $m_2$  нет ни одной величины, характеризующей природу растворенного вещества. Он отражает только природу растворителя и обозначается буквой  $E$ :

$$\Delta T = E m_2, \quad (6.17)$$

где  $E$  - эбуллиоскопическая постоянная.

Для воды  $E = 0,512$ , для этанола  $E = 1,23$ , для бензола  $E = 2,6$ .

Уравнение (6.16) дает возможность вычислить молярную массу растворенного вещества, если известно повышение температуры кипения раствора определенной концентрации  $\Delta T$ . Метод определения молярной массы этим способом называется *эбуллиоскопией*.

Выразим молярную концентрацию растворенного вещества  $m_2$  как

$$m_2 = \frac{1000 \cdot q_2}{M_2 \cdot q_1}, \quad (6.18)$$

где  $q_1$  - масса растворителя;  $q_2$  - масса растворенного вещества;  $M_2$  - молярная масса растворенного вещества.

Подставив (6.18) в (6.17), получим

$$\Delta T = \frac{E \cdot 1000 q_2}{M_2 \cdot q_1} \quad \text{и} \quad M_2 = \frac{E \cdot 1000 q_2}{\Delta T \cdot q_1}. \quad (6.19)$$

#### б) *Понижение температуры замерзания.*

Если аналогичный вывод провести для понижения температуры замерзания, то получим

$$\Delta T = K m_2, \quad (6.20)$$

где  $K$  - криоскопическая постоянная растворителя. Так,  $K_{(H_2O)} = 1,86$ ;  $K_{(C_6H_6)} = 5,12$ .

Определение молярной массы растворенного вещества по понижению температуры замерзания называется *криоскопией*.



$$\Delta T = \frac{K \cdot 1000 \cdot q_2}{M_2 \cdot q_1} \text{ и } M_2 = \frac{K \cdot 1000 \cdot q_2}{\Delta T \cdot q_1}. \quad (6.21)$$

В водных растворах электролитов найденное из опыта значение молекулярной массы оказывается меньше табличного, что объясняется диссоциацией вещества при растворении.

$$M_{\text{оп.}} < M_{\text{табл.}}; I = \frac{M_{\text{табл.}}}{M_{\text{оп.}}} = \frac{n}{n_0}; I > 1,$$

где  $n_0$  - расчетное количество молей (частиц) растворяемого вещества,  $n$  - опытное значение, обусловленное диссоциацией вещества в растворе,  $I$  - изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

Если молекула распадается в растворе на  $K$  ионов и степень диссоциации равна  $\alpha$ , то  $n = n_0 + (K - 1)n_0\alpha$ ;  $I = 1 + (K - 1)\alpha$  и

$$\alpha = \frac{I - 1}{K - 1}. \quad (6.22)$$

#### 6.4. Растворимость газов в жидкостях

По своей природе и свойствам растворы газов в жидкостях ничем не отличаются от других жидких растворов. Обычно концентрации газов в этих растворах незначительны, и растворы являются разбавленными.

Газ будет растворяться до тех пор пока не станут равными его химические потенциалы в газовой и жидкой фазах.

Пусть  $\mu_2$  - химический потенциал газа в жидкости, а  $\mu_2'$  - химический потенциал газа в газовой фазе. В равновесии

$$\mu_2 = \mu_2' \text{ или } \mu_2^* + RT \ln c_2 = \mu_2^0 + RT \ln p_2. \quad (6.23)$$

Преобразуем (6.23):

$$\ln \frac{c_2}{p_2} = \frac{\mu_2^0 - \mu_2^*}{RT} = \ln K$$

и окончательно получим

$$c_2 = Kp_2. \quad (6.24)$$

Соотношение (6.24) – это математическое выражение закона Генри: *при постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором.*

При растворении смеси газов растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением и обычно равна растворимости этого газа в чистом состоянии при давлении, равном его парциальному давлению в смеси.

Растворимость газов зависит от температуры, а также определяется теплотой растворения. В большинстве случаев при растворении газа происходит выделение теплоты (экзотермический процесс), поэтому повышение температуры вызывает уменьшение растворимости газа. Если растворение газа идет с поглощением тепла (эндотермический процесс), как, например, образование растворов водорода в воде при высоких давлениях, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости газа.

Растворимость газов в растворах электролитов определяется эмпирическим уравнением И.М. Сеченова:

$$\ln \frac{S^0}{S} = Kc, \quad (6.25)$$

где  $S^0$  - растворимость данного газа в воде;

$S$  - растворимость его в растворе электролита;

$K$  - эмпирическая постоянная, зависящая от вида газа, электролита и температуры;

$c$  - концентрация электролита в растворе.

Растворимость газа в воде всегда больше растворимости его в растворе электролита.

## 6.5. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция

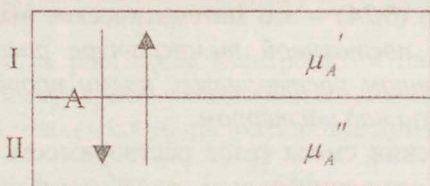


Рис. 6.5. Распределение вещества А между несмешивающимися жидкостями I и II

Представим себе два слоя несмешивающихся жидкостей. Равновесие растворенного вещества А между двумя несмешивающимися растворителями характеризуются равенством его химических потенциалов в обеих фазах:

$$\mu'_A = \mu''_A$$

или

$$\mu_A^* + RT \ln c'_A = \mu_A^* + RT \ln c''_A.$$

После преобразования получим

$$\ln \frac{c'_A}{c''_A} = \frac{\mu_A^* - \mu_A^*}{RT} = \ln K.$$

И окончательно

$$\frac{c'_A}{c''_A} = K. \quad (6.26)$$

Соотношение (6.26) — это математическое выражение закона Нернста-Шилова: *отношение концентраций третьего вещества, распределенного в двух несмешивающихся жидкостях, при данной температуре есть величина постоянная.*

Закон распределения лежит в основе метода экстракции. Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым.



Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов, в аналитической химии и т.п.

Для достаточно полного извлечения растворенного вещества экстракцию проводят несколько раз. Более эффективно экстрагировать вещество несколькими небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента.

## ГЛАВА 7. РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ПРОИЗВОЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ. АКТИВНОСТЬ

Для реальных растворов кривые давления пара в зависимости от концентрации (рис. 6.2) лежат в области II.

В первой области для I компонента справедлив закон Рауля  $p_1 = p_1^0 N_1$ , для II компонента – закон Генри  $p_2 = K_2 N_2$ .

В третьей области для II компонента выполняется закон Рауля  $p_2 = p_2^0 N_2$ , для I компонента – закон Генри  $p_1 = K_1 N_1$ .

Во второй области мы не можем пользоваться этими законами, т.к. они получены на основе химических потенциалов, которые справедливы либо для идеальных, либо для разбавленных растворов. Выход из этого положения нашел американский ученый Льюис, предложивший в уравнения химических потенциалов вместо концентрации подставлять активность. Значит, во второй области выражение химического потенциала для I компонента запишется через активность следующим образом:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1.$$

Для II компонента во второй области:

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_2.$$

*Активность – величина, которая связана с другими термодинамическими свойствами так же, как в идеальных растворах с ними связана концентрация данного компонента.*

Для разбавленных растворов, приближающихся к идеальным, активность совпадает с концентрацией (мольной долей).

Введение активности формально, однако позволяет для реальных растворов сохранить форму уравнений идеальных растворов и определять их свойства. Активность дает возможность судить об отклонении свойств данного компонента в реальном растворе от свойств того же компонента в идеальном растворе.

Вместо активности нередко пользуются величиной коэффициента активности  $\gamma_i$ . Он равен отношению активности к концентрации, выраженной в мольных долях:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}.$$

Коэффициент активности характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от свойств его в соответствующем разбавленном растворе.

Законы Рауля и Генри в реальных растворах:

$$p_1 = p_1^0 a_1; \quad p_2 = K a_2.$$

Закон распределения в реальных растворах:

$$\frac{a'}{a''} = K.$$

## ГЛАВА 8. СОСТАВ ПАРА НАД РАСТВОРАМИ. ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА

Известный русский ученый Д. П. Коновалов исследовал состав пара, равновесного с жидким раствором. Если оба компонента в чистом состоянии летучи, то пар будет содержать оба компонента. Однако относительное содержание компонентов в парах будет отличаться от относительного содержания их в жидкости. Только в системах, в которых компоненты в чистом состоянии обладают одинаковым давлением пара, состав пара равен составу раствора. Во всех других случаях он неодинаков. В результате исследований были сделаны два важнейших вывода, которые впоследствии подтвердились термодинамическим путем и получили название законов Д. П. Коновалова (1881).

**Первый закон Коновалова.** Пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, относительно богаче тем компонентом, давление которого повышает общее давление в системе.

**Второй закон Коновалова.** В точках максимума и минимума кривых давления насыщенного пара состав жидкости и пара одинаков.

В идеальных растворах (в которых компоненты близки по своим физико-химическим свойствам) всегда в парах содержится больше того компонента, который обладает большим давлением, то есть имеет большую летучесть в чистом виде.

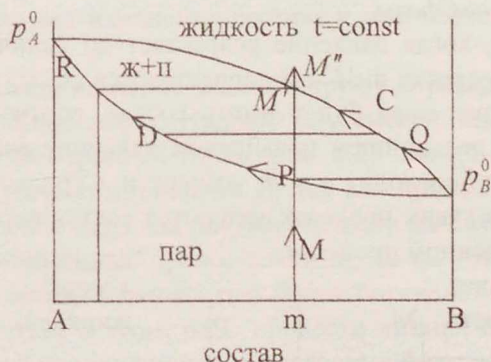


Рис. 8.1. Диаграмма состав-давление пара двойной жидкой системы без экстремума

На диаграмме (рис. 8.1) верхняя кривая  $p_A^0 M'' p_B^0$  соответствует давлению пара, как функции состава жидкости, а кривая  $p_A^0 D p_B^0$  — как функции состава пара. Первая называется *кривой жидкости*, а вторая — *кривой пара*. Точки  $p_A^0$  и  $p_B^0$  соответствуют давлениям пара чистых компонентов. На диаграмме ниже *кривой пара* лежит однофазная область пара, выше *кривой жидкости* — однофазная область жидкости. Область, заключенная между этими кривыми, является гетерогенным полем жидкости и пара. Возьмем, например, пар, фигуративная точка



которого М. При повышении давления эта точка будет двигаться по прямой mM. При достижении точки Р, то есть кривой пара, начнется конденсация пара, причем составу первых капель жидкости будет отвечать точка Q. Когда давление увеличится до  $mM'$ , система будет состоять из жидкости состава С и пара состава D. Относительные количества их можно определить по правилу рычага

$$\frac{m_{\text{жид}}}{m_{\text{пара}}} = \frac{DM'}{M'C},$$

то есть они обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы  $M'$  делит прямую, соединяющую равновесные фазы.

Наконец, когда давление возрастает до величины, соответствующей отрезку  $mM''$  сконденсируются остатки пара. Последний пузырек пара будет иметь состав, соответствующий точке R. При дальнейшем повышении давления фигуративная точка системы переходит в поле жидкости. Стрелки на кривых показывают, в каких пределах меняются состав пара и жидкости в рассмотренном процессе.

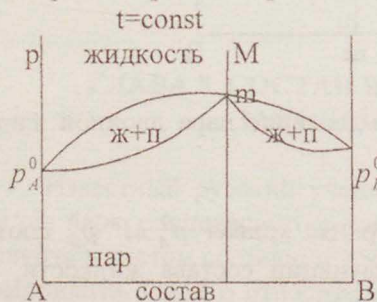


Рис. 8.2. Диаграмма состав-давление пара двойной жидкой системы с максимумом



Рис. 8.3. Диаграмма состав-давление пара двойной жидкой системы с минимумом

На диаграммах (рис. 8.2, 8.3) изображены те же поля фаз и те же кривые, что и на рис.8.1. Разница заключается в том, что на рис. 8.2 и 8.3. имеются экстремумы в точке  $m$ , где кривые жидкости и пара соприкасаются. Жидкости, отвечающие этим точкам, называются *азеотропными* (нераздельно кипящими).

Следовательно, если взять жидкий азеотроп ( $mM$  рис. 8.2.) и понижать давление над ним, то в точке  $m$  начнет образовываться пар (то есть происходит кипение при заданной постоянной температуре). В соответствии со вторым законом Коновалова пар и жидкость в этой точке будут иметь одинаковый состав. В отличие от любых других смесей азеотропная смесь переходит в пар без изменения состава и при постоянном давлении.

Диаграммы наглядно иллюстрируют справедливость первого закона Коновалова. Например, у смесей, состав которых лежит левее азеотропной точки (рис. 8.2), пар по отношению к жидкости богаче компонентом В, так как прибавление его повышает давление пара над раствором. Если же смеси имеют составы, расположенные правее точки  $m$ , то по той же причине пар по сравнению с жидкостью будет богаче компонентом А. Чтобы убедиться в этом, надо провести линию, параллельную оси абсцисс и соединяющую равновесные фазы, из точек пересечения ее с кривыми жидкости и пара опустить перпендикуляры на ось абсцисс. Концы перпендикуляров укажут составы жидкости и пара.

### 8.1. Диаграммы состав-температура кипения

Если изучается зависимость температур кипения от состава раствора, то строят диаграмму состав-температура кипения при  $p = \text{const}$ .

Та из двух жидкостей, которая обладает большим давлением пара, кипит при более низкой температуре. Получают диаграмму, которая является зеркальным отображением предыдущей в координатах давление-состав.

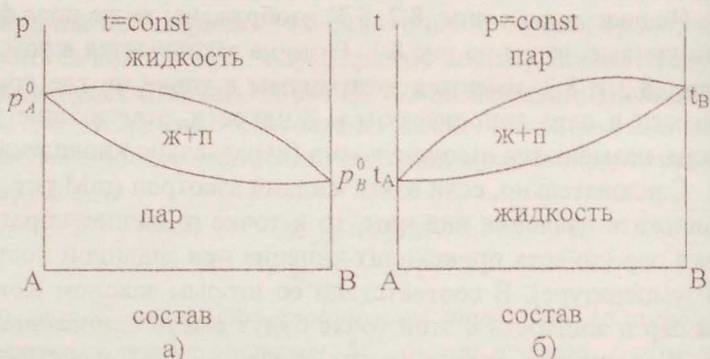


Рис. 8.4. Диаграммы: а) состав-давление пара и б) состав-температура кипения двухкомпонентных смесей.

Рассмотрим более подробно диаграмму состав-температура кипения (рис. 8.5).

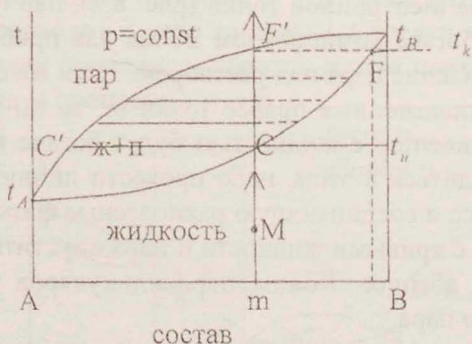


Рис. 8.5. Диаграмма состав-температура кипения двойной жидкой системы без экстремума

Смесь двух жидкостей кипит в некотором интервале температур, так как по мере выкипания ее состав меняется.

На диаграмме (рис. 8.5) нижняя линия (кривая жидкости) изображает температуры начала кипения растворов разных составов, а верхняя линия (кривая пара) – температуры конца кипения. Точки  $t_A$  и  $t_B$  – температуры кипения чистых компонентов А и В. Изотермические сопряженные точки на этих кривых



С и  $C'$ , F и  $F'$  отображают состав жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии друг с другом.

Испарение раствора M состава  $m$  начинается при температуре  $t_{и}$  (точка С на рис. 8.5). По мере испарения сопряженные составы раствора и пара изменяются вдоль кривых жидкости и пара; одновременно уменьшается количество жидкости, а количество пара увеличивается (плечи рычагов, соответствующие жидким фазам изображены сплошными линиями, а паровым фазам — пунктирными). При температуре  $t_k$  испарение заканчивается и при более высокой температуре существует только пар.

## 8.2. Дистилляция двойных смесей

Дистилляцией называется процесс разделения раствора на составные части путем перегонки. В основе метода лежит различие в составах равновесных жидкостей и пара. Разделение осуществляется тем легче, чем больше различаются по составу равновесные жидкость и пар.

Рассмотрим двухкомпонентную жидкую систему, кипящую без образования азеотропа (рис. 8.6.).

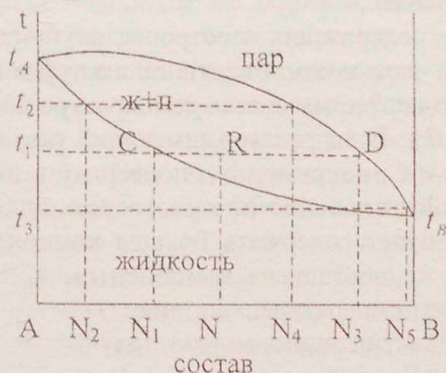


Рис. 8.6. Диаграмма состав-температура кипения двойной жидкой системы без экстремума

Если нагревать раствор состава  $N_1$ , то кипение его начинается при температуре  $t_1$ . Пар, равновесный с этим раствором, имеет состав  $N_3$ . Так как он богаче компонентом В по сравнению с жидким раствором, то после испарения некоторого количества раствора остающаяся часть его становится более богата компонентом А и имеет, например, состав  $N_2$ . Раствор такого состава не может кипеть, пока температура не поднимется до  $t_2$ . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, имеет состав  $N_4$ . Он тоже богаче компонентом В, чем раствор. Поэтому остаток раствора обогащается компонентом А и температура кипения повышается. В результате в остатке будет содержаться практически чистый компонент А и температура кипения достигнет  $t_A$ .

Обратимся теперь к парам. Если пар, выделяющийся из раствора, например пар состава  $N_3$ , сконденсирован в другой сосуд и полученный конденсат, в свою очередь, подвергнут дистиляции, то он будет кипеть при температуре  $t_3$  и пар его будет еще более богат компонентом В (состав  $N_5$ ). Продолжая такой процесс конденсации и дистиляции, можно в конце концов достигнуть того, что выделяющийся пар будет представлять собой практически чистый компонент В. Таким образом, можно разделить двойную жидкую смесь путем дистиляции на чистые компоненты.

В системах, содержащих азеотропы, осуществить разделение раствора на чистые компоненты таким путем нельзя.

Рассмотрим диаграмму состав-температура кипения с минимумом (рис. 8.7.). Если раствор, имеющий состав промежуточный между А и С, например  $N_1$ , подвергнуть дистиляции, то пар, находящийся в равновесии с раствором, будет иметь состав  $N_2$ , то есть будет содержать больше компонента В, чем раствор. Остаток же, обогащаясь компонентом А, будет кипеть при более высокой температуре, например  $t_2$ .

Продолжая дистиляцию, можно получить в остатке чистый компонент А. Чистый же компонент В из раствора состава  $N_1$  получить аналогичным путем не удастся. В самом деле,

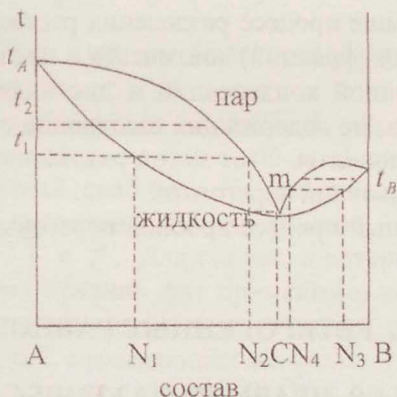


Рис. 8.7. Диаграмма состав-температура кипения системы с азеотропной точкой

при повторной конденсации и дистилляции пара можно достигнуть состава С. Пар такого состава при конденсации дает жидкость такого же состава С, и новая дистилляция приведет опять к пару того же состава С, так как в азеотропных растворах состав пара и жидкости одинаков. Таким образом, раствор состава  $N_1$  можно разделить перегонкой только на чистый компонент А и азеотропный раствор С. Этот вывод относится ко всем растворам, имеющим состав между А и С.

Рассуждая подобным же образом, можно показать, что любой раствор, обладающий составом, промежуточным между С и В, путем дистилляции можно разделить только на чистый компонент В и опять-таки на азеотропный раствор состава С.

К системам этого типа относится, например, система вода-этиловый спирт. Она обладает минимумом температур кипения ( $78,13^\circ\text{C}$ ), при составе 95,57% спирта (при атмосферном давлении). Этиловый спирт в чистом состоянии путем такой дистилляции выделить невозможно. Однако состав азеотропа изменяется при изменении внешнего давления. Например, при достаточно низком давлении методом дистилляции можно получить чистый этанол.



Рассмотренный выше процесс разделения раствора путем отбора отдельных частей (фракций) конденсата и последующей повторной их фракционной конденсации и дистилляции дает возможность в системах, не содержащих азеотропов, разделить раствор на чистые компоненты. Этот метод разделения называется *дробной* или *фракционной* перегонкой.

Автоматизированный процесс дробной перегонки называется *ректификацией*.

## РАЗДЕЛ III. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### ГЛАВА 9. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Правило фаз – это общепризнанное соотношение, облегчающее изучение сложных гетерогенных систем. Оно позволяет классифицировать гетерогенные равновесные системы по единому признаку – числу степеней свободы. Системы с одинаковым числом степеней свободы во многих отношениях ведут себя одинаково.

**Фаза** – однородная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела.

**Компонентом** называется составная часть системы, которая, будучи выделенной из неё, может существовать самостоятельно.

**Число степеней свободы** – это число переменных параметров, которое можно менять в определенных пределах без изменения количества фаз.

По числу степеней свободы системы делятся на:

- 1) *нонвариантные* (инвариантные), не имеющие степеней свободы;
- 2) *моновариантные*, имеющие одну степень свободы;
- 3) *дивариантные*, имеющие две степени свободы и т.д.

Таким образом, термин «число степеней свободы» можно заменить термином «вариантность».

В 1876 г. Гиббсом было предложено следующее соотношение:

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (9.1)$$

называемое правилом фаз Гиббса. В соотношении (9.1)  $C$  - число степеней свободы,  $K$  - количество компонентов,  $\Phi$  - число фаз, находящихся в равновесии, 2 - это два переменных параметра -  $T$  и  $P$ . Для систем, в которых протекает химическая реакция правило фаз применимо, но число компонентов определяется разностью между числом реагентов и количеством уравнений, связывающих их.

Например, для реакции  $\text{CaCO}_3_{\text{тв.}} = \text{CaO}_{\text{тв.}} + \text{CO}_2_{\text{газ}}$  число фаз равно 3, количество компонентов - 2, число степеней свободы - 1. Это значит, что система имеет одну степень свободы, т.е. если задана температура, то давление газообразного участника реакции будет вполне определенным, соответствующим этой температуре (уравнение Клапейрона-Клаузиуса).

### 9.1. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам



Рис. 9.1. Диаграмма состояния воды

В однофазных областях ( $\Phi = 1$ ) - лёд, жидкость, пар -  $C = 2$ , то есть система дивариантная. Можно менять 2 параметра в некоторых пределах без изменения числа фаз.

На линиях ОА, ОВ и ОС число равновесных фаз равно 2, следовательно вариантность равна 1. Можно произвольно менять один параметр, а второй принимает значение в соответствии с этим изменением. Если изменяется температура, то давление меняется в соответствии с уравнением Клапейрона Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Если  $\Phi = 3$ , то система невариантная. Этому состоянию отвечает точка О. В этой точке нельзя менять ни один из параметров без нарушения фазового состава.

## 9.2. Двухкомпонентные металлические системы

Наибольший интерес представляют системы из 2-х металлов – диаграммы плавкости. В этом случае давление мало влияет на фазовый состав и свойства сплавов. Поэтому влиянием давления можно пренебречь и правило фаз представить в виде:

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (9.2)$$

В твердом состоянии металлы друг с другом практически не взаимодействуют. Расплавленные металлы в большинстве случаев смешиваются в любых отношениях, образуя однородные жидкие системы. Лишь в отдельных случаях наблюдается неполная взаимная растворимость жидких металлов. Например, в системе Zn – Pb расплавы образуют двухслойную жидкость, фазы которой представляют собой растворы цинка в свинце и свинца в цинке.

Отличительные признаки металлических расплавов проявляются при их кристаллизации, когда образуется металлический сплав. Природа сплавов может быть различной в зависимости от отношения друг к другу составляющих их металлов:

1. Металлы неограниченно растворяются друг в друге в жидком (расплавленном) состоянии, но не растворимы друг в друге в твердом состоянии. Сплав в данном случае представляет собой смесь из индивидуальных металлов.



2. При сходстве кристаллических решеток металлы растворимы друг в друге и в твердом состоянии. Из расплавов при охлаждении кристаллизуются **т в е р д ы е р а с т в о р ы**. Твердые растворы — это кристаллы, в узлах решеток которых располагаются попеременно ионы различных металлов (Ag — Au). При близких параметрах кристаллических решеток этих металлов наблюдается неограниченная растворимость их друг в друге, т.е. могут образовываться твердые растворы с любым содержанием составляющих металлов (от 0 до 100 %). В большинстве случаев встречается ограниченная растворимость твердых металлов друг в друге. Это значит, что в твердой фазе содержание одного из металлов не может быть больше определенной величины.

3. В некоторых случаях при взаимодействии двух металлов образуется их химическое соединение, называемое интерметаллидом. Известны как двойные, так и тройные интерметаллиды. Эти соединения в большинстве своём устойчивы в твердом состоянии, их состав не удовлетворяет классическим представлениям о валентности элементов. Часто интерметаллические соединения имеют переменный состав в связи с их способностью в твердом состоянии растворяться в металлах и других интерметаллидах.

Исследование природы металлических сплавов осуществляется методом *физико-химического анализа*, основы которого разработаны академиком Н.С. Курнаковым. Суть метода состоит в измерении физических свойств системы, находящейся в состоянии равновесия, при последовательном изменении её состава. Результатом такого исследования является диаграмма состав — свойство. Анализ подобной диаграммы позволяет определить количество образующихся в системе фаз, их природу, области их существования и особенности взаимодействия между ними. Из различных видов физико-химического анализа наиболее часто применяют *термический анализ*. По кривым охлаждения в координатах температура — время строят диа-

грамму плавкости. В качестве физического свойства в данном случае выступает температура кристаллизации расплавов различного состава.

### 9.2.1. Диаграмма плавкости простого эвтектического типа

Подобные диаграммы образуются в системах  $\text{Zn} - \text{Sn}$ ,  $\text{Bi} - \text{Cd}$ . Готовят тигли с чистыми компонентами и их смесями различного состава. Каждый тигель нагревают до расплавления содержимого, а затем медленно охлаждают, отмечая температуру затвердевания расплава. Для этой цели используют автоматический регистрирующий прибор – пирометр Курнакова. Построение диаграммы простого эвтектического типа по кривым охлаждения показано на рис. 9.2.

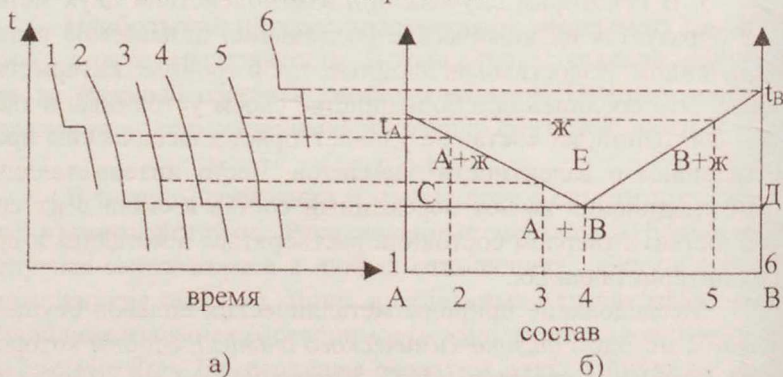


Рис. 9.2. Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния простого эвтектического типа (б)

Кривые 1 и 6 – кривые охлаждения чистых веществ. Эти кривые имеют горизонтальные площадки, соответствующие температуре кристаллизации (или плавления). Эти остановки обусловлены выделением скрытой теплоты кристаллизации. Температура плавления индивидуального вещества является физической константой данного вещества. Определение темпе-

ратуры плавления иногда используют для идентификации того или другого вещества, а также проверки его чистоты.

Состав 2 начинает кристаллизоваться при более низкой температуре, поскольку в данном случае к компоненту А добавлено некоторое количество компонента В. Согласно закону Рауля, раствор кристаллизуется при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

В данном случае имеем дело с затвердеванием расплава. На кривой имеем излом за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. Горизонтальной площадки здесь быть не может, т.к. при охлаждении состав расплава и состав твердой фазы неодинаков: по мере выпадения в осадок (кристаллизации) компонента А (его избыток) расплав обогащается вторым компонентом В и при достижении эвтектической температуры, когда жидкость становится насыщенной и в отношении компонента В, начинается их совместная кристаллизация уже при постоянной температуре, т.е. наблюдается площадка. Состав расплава соответствует составу твердой фазы.

На кривой 3 излом начинается при более низкой температуре, т.к. содержание второго компонента больше, чем в первом составе. Состав 4 отвечает эвтектическому составу, который кристаллизуется как чистое вещество, образуя горизонтальную площадку. Точка эвтектики – самая низкая температура существования жидкой фазы. Эвтектика в переводе с греческого – легкоплавящаяся.

Наконец, кривая 5 аналогична кривым 2 и 3, только здесь начинает кристаллизоваться компонент В, т.к. его избыток. Он является растворителем. По мере его кристаллизации расплав обогащается компонентом А и при эвтектической температуре происходит совместная их кристаллизация, что обуславливает появление горизонтальной площадки на кривой охлаждения.

Точки излома на диаграмме температура – состав соединяем плавными линиями, которые называются *линиями ликвидуса*. Линии ликвидуса – геометрическое место точек, отвечающих температурам начала кристаллизации, а *солидуса* –



конца кристаллизации. В данном случае линия солидуса совпадает с эвтектической прямой.

### 9.2.2. Сплавы с образованием интерметаллических соединений

При больших силах взаимодействия между атомами в жидком растворе двух или нескольких металлов возможно образование интерметаллидов. Возможны два случая: образуется устойчивое химическое соединение (плавящееся без разложения или конгруэнтно плавящееся) и образуется неустойчивое соединение (инконгруэнтно плавящееся).

#### 1. Система с устойчивым химическим соединением

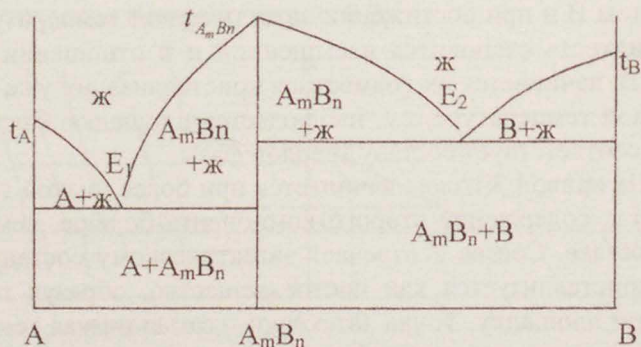


Рис. 9.3. Диаграмма состояния с образованием устойчивого химического соединения

Эту диаграмму по линии  $t_{A_mB_n} - A_mB_n$  можно разбить на две диаграммы с простой эвтектикой. Вид максимума характеризует термическую устойчивость соединения и называется *дистектикой* (греч. «трудно плавящийся»). Чем более крутой максимум, тем устойчивее химическое соединение. Пологий максимум говорит о частичной диссоциации соединения на исходные компоненты в точке плавления.

2. Система с неустойчивым химическим соединением. (Диаграмма со скрытым максимумом)

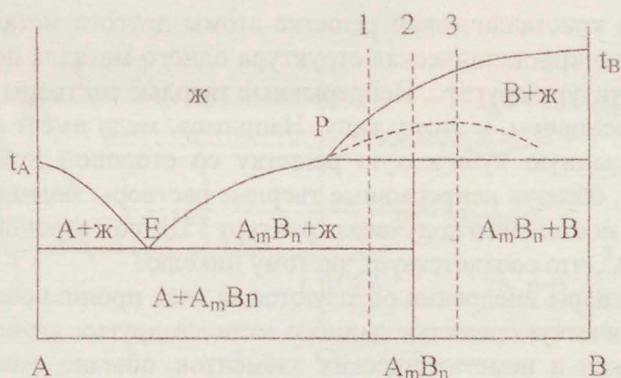


Рис. 9.4. Диаграмма состояния с образованием неустойчивого химического соединения

Перитектические превращения для составов 1, 2 и 3:

- 1)  $\text{ж}(P) + B_{\text{кр.}} = A_m B_n + \text{ж}$
- 2)  $\text{ж}(P) + B_{\text{кр.}} = A_m B_n$
- 3)  $\text{ж}(P) + B_{\text{кр.}} = A_m B_n + B_{\text{кр.}}$

Перитектика – переходная точка, соответствующая концу кристаллизации одной фазы и началу кристаллизации другой. В данном случае кончается кристаллизация компонента В и начинается кристаллизация химического соединения  $A_m B_n$ . В эвтектической же точке заканчивается кристаллизация обеих фаз: компонента А и химического соединения  $A_m B_n$ .

### 9.2.3. Сплавы с образованием твердых растворов

Образование растворов в твердом состоянии требует большой энергии взаимодействия между атомами металлов, образующими общую кристаллическую решетку. По физическому строению твердые растворы бывают двух типов: замещения и внедрения. Растворы замещения образуются между металлами, имеющими близкие атомные радиусы и сходные электронные структуры, а следовательно, и сходные кристаллические формы. Атомы одного металла последовательно за-

меняют в кристаллической решетке атомы другого металла, и постепенно кристаллическая структура одного металла переходит в структуру другого. Непрерывные твердые растворы относятся, в основном, к этому типу. Например, медь имеет гранцентрированную кубическую решетку со стороной куба  $a = 3,61 \text{ \AA}$  и, образуя непрерывные твердые растворы замещения с никелем, постепенно получает структуру ГЦК со стороной куба  $a = 3,53 \text{ \AA}$ , что соответствует чистому никелю.

Растворы внедрения образуются за счет проникновения в кристаллическую решетку данного металла других атомов металлических и неметаллических элементов, обычно имеющих меньший атомный радиус, чем радиус основного металла (матрицы). Условием для образования твердого раствора этого типа является  $r_A \leq 0,57 \leq r_B$ . Твердые растворы внедрения обычно бывают с ограниченной растворимостью.

1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

На кривых охлаждения промежуточных составов площадок не наблюдается (рис. 9.5), а имеются лишь точки перегиба в начале и конце кристаллизации. Растущий кристалл твердого раствора в среде жидкого расплава меняет свой состав по линии солидуса и постепенно приближается к составу твердого раствора в конце кристаллизации, что соответствует составу взятого сплава. Кристаллы обогащаются менее тугоплавким компонентом.

При быстром охлаждении твердая фаза будет состоять из кристаллов, состав которых непрерывно меняется от центра к внешней поверхности. Это явление называется *ликвацией*. Устранить ликвацию можно выдерживанием кристаллов длительное время при температуре немного ниже линии солидуса.

При образовании твердых растворов встречаются случаи, когда линии ликвидуса и солидуса имеют общую точку касания и проходят через максимум или минимум. Например, Ge-Si (рис. 9.6).



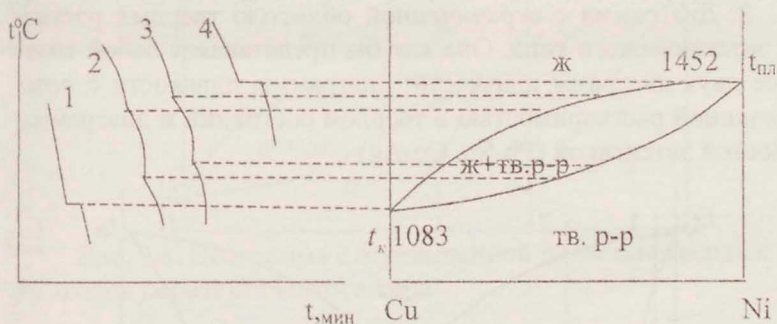


Рис.9.5. Кривые охлаждения и диаграмма состояния с неограниченной областью твердых растворов

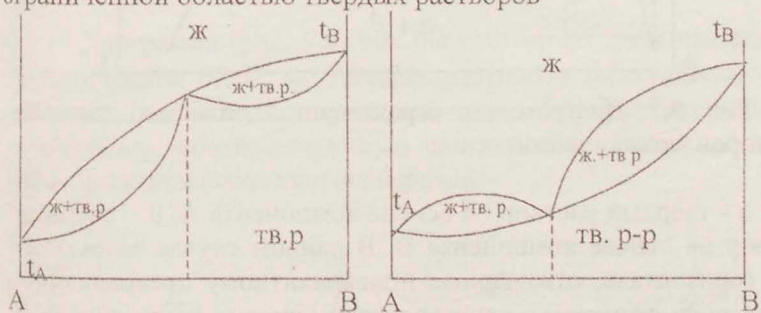


Рис. 9.6. Диаграммы с образованием твердых растворов, имеющие точки максимума и минимума

Составы, отвечающие экстремальным точкам, имеют на кривой охлаждения невариантную остановку, так как этот состав следует рассматривать как однокомпонентную систему, поскольку составы сосуществующих твердой и жидкой фаз одинаковы:

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

2. Диаграмма с ограниченной областью твердых растворов эвтектического типа. Она как бы представляет собой сочетание двух диаграмм плавкости: диаграммы плавкости с неограниченной растворимостью в твердом состоянии и диаграммы с простой эвтектикой (Pb-Sn, Cu-Ag).

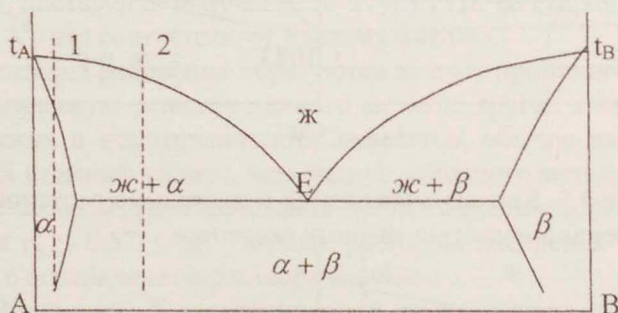


Рис. 9.7. Диаграмма с ограниченной областью твердых растворов эвтектического типа

$\alpha$  - твердый раствор на основе компонента А,  $\beta$  - твердый раствор на основе компонента В. В данном случае эвтектическая горизонталь, отвечающая невариантному превращению, лежит ниже температур кристаллизации чистых компонентов А и В.

3. Диаграмма с ограниченной областью твердых растворов перитектического типа (рис. 9.8.). Здесь невариантная горизонталь расположена между температурами кристаллизации компонентов. Она отвечает перитектическому равновесию. Для составов 1 и 2 перитектические превращения выражаются следующим образом:

$$\text{ж(P)} + \beta_{\text{ТВ.}} = \alpha_{\text{ТВ.}} + \text{ж}$$

$$\text{ж(P)} + \beta_{\text{ТВ.}} = \alpha_{\text{ТВ.}} + \beta_{\text{ТВ.}}$$

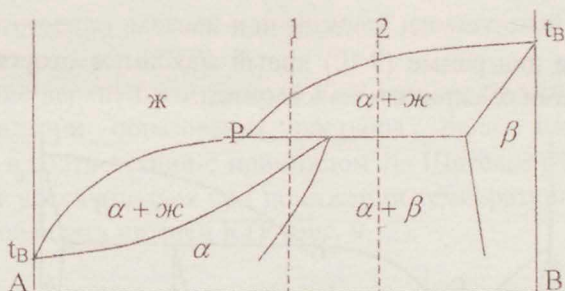


Рис. 9.8. Диаграмма с ограниченной областью твердых растворов перитектического типа

#### 9.2.4. Диаграммы с химическими соединениями и твердыми растворами

Диаграмма (рис. 9.9) как бы состоит из двух диаграмм с ограниченной областью твердых растворов эвтектического типа. Здесь имеется дистектическая точка. Вертикальную линию – ординату, соответствующую составу химического соединения, часто называют *линейной фазой*.

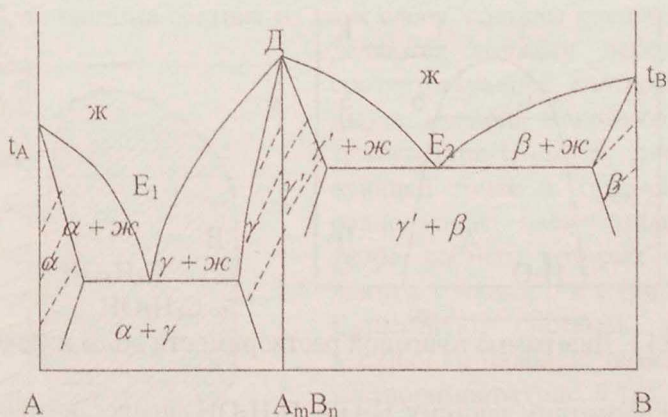


Рис. 9.9. Диаграмма с устойчивым химическим соединением и твердыми растворами



На диаграмме (9.10) явный максимум отсутствует — это диаграмма со скрытым максимумом.

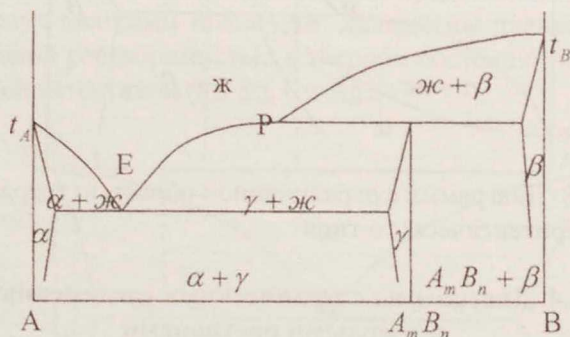


Рис. 9.10. Диаграмма с неустойчивым химическим соединением и твердыми растворами

### 9.3. Системы из двух ограниченно растворимых жидкостей

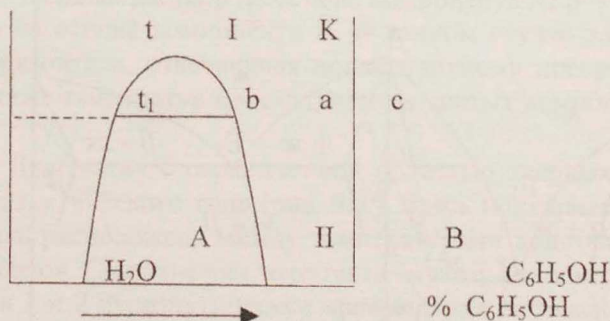


Рис. 9.11. Диаграмма взаимной растворимости воды и фенола

Рассмотрим систему  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , представленную на рис. 9.11. Кривая АКВ отделяет область неограниченной растворимости компонентов друг в друге от области ограниченной растворимости. Та температура, выше или ниже которой ограниченная растворимость переходит в неограниченную, называ-

ется соответственно *верхней или нижней критической температурой растворения (КТР)*.

Наличие верхней или нижней КТР зависит от знака изменения энтальпии образования раствора. Если, например,  $\Delta H < 0$ , то в соответствии с принципом Ле Шателье растворимость будет увеличиваться при понижении температуры и система будет обладать нижней КТР (рис. 9.12).

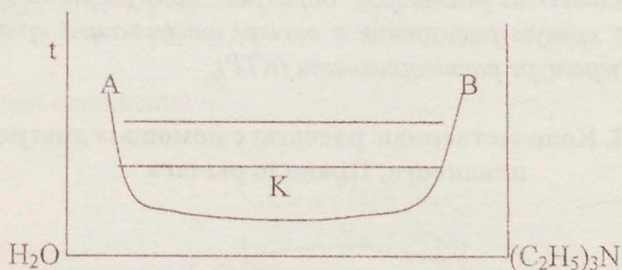
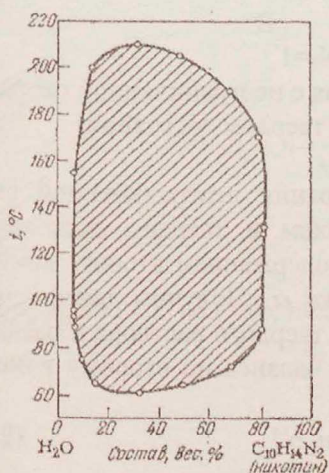


Рис. 9.12. Диаграмма взаимной растворимости воды и триэтиламина

Любые точки, лежащие вне кривой АКВ, отвечают гомогенной системе, ненасыщенным растворам компонентов. Если же фигуративная точка лежит внутри области расслаивания АКВ, то система состоит из двух слоев, составы которых опре-

деляются точками пересечения соответствующей изотермы (ноды) с кривой. Например, при температуре  $t_1$  смеси, соответствующей точке а, отвечают два равновесных насыщенных раствора, составы которых определяются точками b и c (рис. 9.11). Существуют системы, дающие верхнюю и нижнюю температуру растворимости (рис. 9.13).

Рис. 9.13. Диаграмма взаимной растворимости воды и никотина



Первые систематические исследования взаимной растворимости двух жидкостей были проведены русским ученым В.Ф. Алексеевым. Им было установлено *правило прямолинейного диаметра*, согласно которому, если состав выражается в массовых процентах, то *середины нод, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, образуют прямую линию, пересекающую кривую расслоения в точке, отвечающей критической температуре растворимости (КТР).*

#### 9.4. Количественные расчеты с помощью диаграмм плавления. Правило рычага

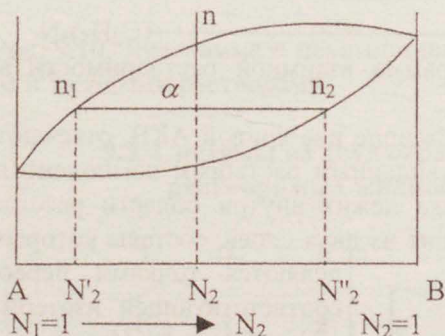


Рис. 9.14. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

Рассмотрим диаграмму состояния неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. Пусть имеем  $n$  молей расплава с содержанием второго компонента  $N_2$ . Охладим расплав до точки  $\alpha$ . Получим двухфазную систему, состоящую из кристаллов твердого раствора и расплава с составами  $n_1$  и  $n_2$ . Уравнение баланса по второму компоненту имеет следующий вид:

$$nN_2 = n_1N'_2 + n_2N''_2. \quad (9.3)$$

Общее количество молей не меняется, поэтому



$$n = n_1 + n_2. \quad (9.4)$$

Умножим (9.4) на  $N_2'$  и получим:

$$nN_2' = n_1N_2' + n_2N_2'. \quad (9.5)$$

Из (9.3) вычтем (9.5):

$$n(N_2 - N_2') = n_2(N_2'' - N_2').$$

$$\text{Отсюда } n_2 = n \cdot \frac{N_2 - N_2'}{N_2'' - N_2'}; \quad n_1 = n \cdot \frac{N_2'' - N_2}{N_2'' - N_2'}.$$

Найдем отношение  $\frac{n_2}{n_1}$ :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{N_2 - N_2'}{N_2'' - N_2}. \quad (9.6)$$

Выражение (9.6) называется *правилом рычага*. Правило рычага может быть применимо и к другим диаграммам, например, к диаграмме плавкости простого эвтектического типа (рис.9.15.). Рассуждаем аналогично.

$$nN_2 = n_2N_2';$$

$$n_2 = \frac{nN_2}{N_2'}; \quad (9.7)$$

$$n = n_1 + n_2;$$

$$n = n_1 + n \cdot \frac{N_2}{N_2'}; \quad n_1 = n \left( 1 - \frac{N_2}{N_2'} \right);$$

$$n_1 = n \frac{N_2' - N_2}{N_2}. \quad (9.8)$$

Разделив (9.7) на (9.8), получим:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{N_2}{N_2' - N_2}. \quad (9.9)$$

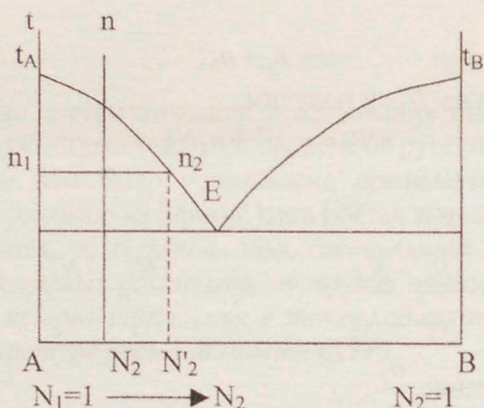


Рис. 9.15. Диаграмма состояния простого эвтектического типа

Отсюда видно, что правило рычага применимо в случаях, когда имеется двухфазная система.

## РАЗДЕЛ IV. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### ГЛАВА 10. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

*Кинетикой называется учение о скоростях химических реакций.* Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, присутствия катализатора, а в случае гетерогенных реакций ещё и от состояния поверхности раздела фаз, условий тепло- и массообмена и других факторов.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Средняя скорость  $\mathcal{G}$  определяется соотношением

$$\mathcal{G} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (10.1)$$

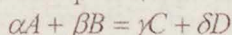
где  $c_1$  и  $c_2$  - концентрации реагирующих веществ, соответствующие времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Знак  $-$  относится к исходным веществам, так как их концентрация уменьшается, а знак  $+$  к продуктам реакции (их концентрация увеличивается).

В общем случае скорость реакции меняется с течением времени, поэтому лучше её определять как производную от концентрации реагирующего вещества по времени:

$$\mathcal{G} = \pm \frac{dc}{d\tau}. \quad (10.2)$$

Графически скорость реакции выражается величиной углового коэффициента касательной в точке кинетической кривой  $c = f(\tau)$ , соответствующей выбранному моменту времени.

Скорость химической реакции



можно выразить через производную от концентрации любого вещества:

$$\mathcal{G} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{\beta} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{dc_C}{d\tau} = \frac{1}{\delta} \frac{dc_D}{d\tau}. \quad (10.3)$$

Скорость химической реакции, согласно закону действующих масс, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Так, для вышеприведенной реакции

$$\mathcal{G} = k c_A^\alpha c_B^\beta, \quad (10.4)$$

где  $c_A$  - концентрация вещества А;  $c_B$  - концентрация вещества В;  $k$  - константа скорости - скорость при концентрациях веществ А и В, равных единице. Константа скорости не зависит от концентрации, но зависит от температуры.

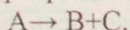
## 10.1. Классификация химических реакций

Химические реакции можно классифицировать по молекулярности и по порядку реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элемен-

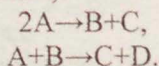


тарном акте. В зависимости от этого различают мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные реакции.

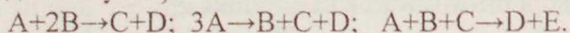
*Мономолекулярными* называются реакции, которые представляют собой химические превращения одной молекулы:



*Бимолекулярные реакции* – это такие реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух молекул (одинаковых или различных):



*Тримолекулярные реакции* – это реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении трех молекул (наиболее редкий случай):



Во всех случаях вид и количество образующихся продуктов реакции не имеет значения, так как молекулярность определяется только числом молекул, участвующих в элементарном акте.

*Порядок реакции* определяется кинетическим уравнением реакции и равен сумме показателей степеней при концентрациях в этом уравнении.

Реакции могут быть нулевого, первого, второго и третьего (не выше), а также дробного порядка. Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии, то есть имеющих более одного элементарного акта. Нулевой порядок наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода реагирующего вещества во много раз больше скорости химического взаимодействия. В реакциях нулевого порядка скорость постоянна.

Порядок и число молекул в стехиометрическом уравнении реакции совпадает только для простых реакций. В большинстве случаев такого совпадения нет. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции описывает процесс в целом и не отражает истинного механизма реакции, протекающей, как правило, через последовательный ряд стадий. Кроме того, для

некоторых простых реакций, для которых концентрация одного из реагирующих веществ, практически остается постоянной, и она не входит в кинетическое уравнение, порядок реакции понижается.

Классификация химических реакций по порядку шире, чем по молекулярности. Однако она носит чисто формальный характер, так как не раскрывает механизма реакций. Тем не менее, основываясь на этой классификации, можно получить законы, устанавливающие зависимость концентрации реагирующих веществ от времени, которые называются *законами формальной кинетики*.

## 10.2. Законы формальной кинетики для реакций первого, второго и третьего порядков

**Реакции первого порядка.** Реакции первого порядка определяются кинетическим уравнением

$$\vartheta = -\frac{dc}{d\tau} = kc, \quad (10.5)$$

где  $k$  — константа скорости. Разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$-\int \frac{dc}{c} = \int k\tau \text{ и далее } -\ln c = k\tau + \text{const}.$$

При  $\tau = 0$   $c = c_0$ . Следовательно,  $\text{const} = -\ln c_0$ .

В этом случае

$$-\ln c = k\tau - \ln c_0 \quad (10.6)$$

или  $\ln \frac{c_0}{c} = k\tau$ ; отсюда

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (10.7)$$

Для характеристики реакции наряду с величиной константы скорости пользуются величиной *времени полураспада* или *времени полупревращения*, то есть времени, в течение кото-

рого претерпевает превращение половина концентрации исходного вещества. Очевидно, что для реакций первого порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,69}{k}. \quad (10.8)$$

Период полураспада для реакций первого порядка не зависит от концентрации.

Распад радиоактивных веществ подчиняется уравнениям первого порядка. Время полураспада радиоактивного вещества не зависит от массы взятого вещества.

**Реакции второго порядка.** Скорость реакции второго порядка определяется уравнением

$$\vartheta = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2,$$

где  $c_1$  и  $c_2$  - концентрации реагирующих веществ. Если концентрации равны, то

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2. \quad (10.9)$$

Разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$-\int \frac{dc}{c^2} = \int k d\tau \text{ и } \frac{1}{c} = k\tau + const.$$

При  $\tau = 0$ ,  $c = c_0$ , откуда следует, что  $const = \frac{1}{c_0}$ ; тогда

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k\tau. \quad (10.10)$$

Константа скорости будет равна

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (10.11)$$

Найдем время полупревращения  $\tau_{1/2}$  для реакции второго порядка.

$$\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = k\tau_{1/2}; \quad \frac{1}{c_0} = k\tau_{1/2}, \text{ откуда}$$



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (10.12)$$

Выражение (10.12) показывает, что время полупревращения

зависит от концентрации катализатора. В то же время, как видно из рис. 10.1, зависимость  $\tau_{1/2}$  от  $c_0$  нелинейна.

Выводя из уравнения (10.11) зависимость  $\tau_{1/2}$  от  $c_0$ , можно получить следующее выражение:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакций (10.11) и (10.12).

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.13)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.14)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.15)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.16)$$

Из уравнения (10.13) видно, что время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.17)$$

зависит от концентрации катализатора  $c_0$  и от констант скорости

реакций (10.11) и (10.12).

Выводя из уравнения (10.13) зависимость  $\tau_{1/2}$  от  $c_0$ , можно получить следующее выражение:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{k_1 c_0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.18)$$

в которой для реакции первого порядка  $A_n = 0,69$ , для реакций второго порядка  $A_n = 1$ , для реакций третьего порядка  $A_n = \frac{3}{2}$ .

### 10.3. Определение порядка реакции

Нахождение порядка реакции способствует выяснению её механизма. *Частным* называется порядок, определяемый по изменению концентрации одного из веществ, вступающих в реакцию. Сумма частных порядков дает *общий порядок реакции*.

*Метод подбора кинетического уравнения* заключается в том, что подставляют экспериментальные данные  $c = f(\tau)$  в кинетические уравнения разных порядков и находят, какое из них дает постоянную величину константы скорости.

В графическом варианте этого метода строят график, выражающий зависимость концентрации от времени. Необходимо найти такую функцию от концентрации, при которой эта зависимость выражалась бы прямой линией. Известно, что для реакции 1-го порядка линейно зависит от  $\tau \ln c$ , для реакции 2-го порядка -  $\frac{1}{c}$ , а для реакции 3-го порядка -  $\frac{1}{c^2}$  (см. уравнения (10.6, 10.10, 10.13). Если для реакции  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$  найдены частные порядки  $n_1$  по веществу А и  $n_2$  по веществу В, то можно написать дифференциальное уравнение скорости

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^{n_1}c_B^{n_2}$$

и решить его в отношении константы скорости  $k$ .

*Определение порядка реакции по времени полупревращения.*

Опытным путем находят зависимость времени полупревращения  $\tau_{1/2}$  от начальной концентрации одного из реагентов (концентрации других реагентов берут настолько большими, что их изменениями во время реакции можно пренебречь). Мы видели

(см. математическое выражение для  $\tau_{1/2}$  10.8, 10.12, 10.15), что для реакций 1-го порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации для реакций второго порядка  $\tau_{1/2}$  - обратно пропорционально начальной концентрации, а для реакций третьего порядка - обратно пропорционально квадрату начальной концентрации. Следовательно, надо экспериментально установить, пропорционально какой степени начальной концентрации изменяется время полупревращения.

*Метод Вант-Гоффа.* Определяют отдельно порядок реакции по каждому компоненту системы.

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}, \quad n = n_1 + n_2 + n_3.$$

Пусть концентрации 2-го и 3-го компонентов остаются неизменными, а меняется концентрация только 1-го компонента. Тогда

$$\mathcal{G}_1 = k(a_1)^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3},$$

где  $a_1$  - исходная концентрация в 1-ом опыте,

$$\mathcal{G}_2 = k(a_2)^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3},$$

где  $a_2$  - исходная концентрация во 2-ом опыте.

Возьмем отношение  $\frac{\mathcal{G}_2}{\mathcal{G}_1}$ , прологарифмируем и найдем

$$\frac{\mathcal{G}_2}{\mathcal{G}_1} = \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^{n_1}; \quad \lg \frac{\mathcal{G}_2}{\mathcal{G}_1} = n_1 \lg \frac{a_2}{a_1};$$

$$n_1 = \frac{\lg \frac{\mathcal{G}_2}{\mathcal{G}_1}}{\lg \frac{a_2}{a_1}}.$$

Начальные скорости  $\mathcal{G}_1$  и  $\mathcal{G}_2$  определяют графически из наклона касательной к начальной точке соответствующей кинетической кривой.

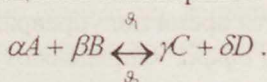


## 10.4. Сложные реакции

*Сложными* называются реакции, состоящие из нескольких простых. Кинетические закономерности сложных реакций являются более сложными, чем для простых реакций.

Рассмотрим некоторые особенности кинетики сложных реакций.

*Обратимые реакции* – это такие, у которых скорости прямого и обратного превращений соизмеримы:



В этом случае общая скорость процесса равна разности между скоростями прямой и обратной реакций:  $\mathcal{G} = \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2$ .

$$\mathcal{G}_1 = k_1 c_A^\alpha c_B^\beta;$$

$$\mathcal{G}_2 = k_2 c_C^\gamma c_D^\delta;$$

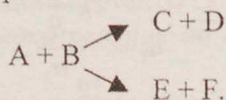
$$\mathcal{G} = k_1 c_A^\alpha c_B^\beta - k_2 c_C^\gamma c_D^\delta. \quad (10.17)$$

Выражение (10.17) является математической формой кинетического закона действия масс.

Термодинамический закон действия масс – это частный случай кинетического закона, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, то есть  $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$  и  $k_1 c_A^\alpha c_B^\beta = k_2 c_C^\gamma c_D^\delta$ . После преобразования получаем

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta}. \quad (10.18)$$

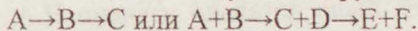
*Параллельные реакции* – это такие реакции, которые развиваются в разных направлениях:



Если реакции значительно различаются по скорости, то обычно реакцию, обладающую большей скоростью, называют *главной* (основной), а остальные – *побочными*. При не слишком

большом различии в скоростях главной реакцией называют реакцию, приводящую к получению нужного продукта, хотя бы она обладала меньшей скоростью.

Последовательными реакциями называются реакции, состоящие из нескольких стадий, следующих друг за другом:



Если одна из стадий обладает меньшей скоростью, чем остальные, то общая скорость реакции определяется именно этой стадией.

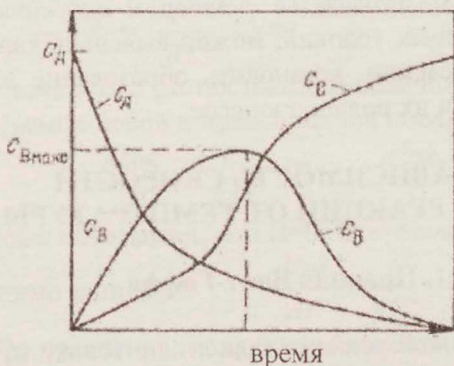
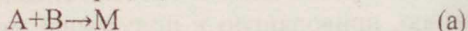


Рис. 10.1. Кривые изменения концентрации исходного (А), конечного (С) и промежуточного (В) веществ в последовательной реакции

На рис. 10.1 выражено графически изменение концентрации каждого вещества от времени. В начале процесса, когда концентрация вещества А еще сравнительно высока, скорость первой реакции значительна, и увеличение концентрации вещества В происходит быстро. По мере израсходования вещества А уменьшается и скорость образования вещества В. Это приводит к тому, что концентрация В начинает уменьшаться. Кривая изменения концентрации вещества В проходит через максимум. Положение максимума таких кривых для различных последовательных реакций неодинаково, так как это зависит от соотношения скорости этих реакций. Но общий характер, подобный изображенному на рис. 10.1, остается.

*Сопряженные реакции* – это реакции вида



из которых одна протекает лишь совместно с другой, то есть она индуцируется последней. Это явление, называемое *химической индукцией*, было детально изучено Н.А. Шиловым (1905 г.) Вещество А, общее для обеих реакций, получило название *актора*, вещество В-*акцептора*, вещество С-*индуктора*.

Отношение, в котором актор распределяется между индуктором и акцептором, называется *фактором индукции*. Определяя его для различных условий, можно выяснить характер сопряжения данных реакций, установить образование промежуточных соединений и их роль в процессе.

## ГЛАВА 11. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

### 11.1. Правило Вант-Гоффа

Скорость химической реакции зависит не только от концентрации веществ, но и от температуры. Как правило, при повышении температуры скорость увеличивается.

Опытным путем было установлено правило Вант-Гоффа: *при повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.*

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 - 4, \quad (11.1)$$

где  $\gamma$ -температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°,  $k_t$  и  $k_{t+10}$  - константы скорости при температурах  $t$  и  $t + 10$  соответственно.

Более строгая зависимость скорости химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса.



## 11.2. Уравнение Аррениуса

Воспользуемся уравнением изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Введем в это уравнение  $K_p = \frac{k_1}{k_2}$  и  $\Delta H = E_1 - E_2$

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}.$$

С точностью до постоянной величины В можно считать, что слагаемые левой и правой частей попарно равны.

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B.$$

Опыт показывает, что  $B=0$ . Отбрасывая индексы, в общем

виде можно записать:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (11.2)$$

Это уравнение, получившее название *уравнения Аррениуса*, характеризует зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Величина  $E_a$  называется *энергией активации*. Энергия активации — это избыточная энергия, по сравнению со средней величиной энергии, которой должны обладать молекулы веществ, чтобы вступить в химическую реакцию. Иными словами, в реакцию вступают лишь активные молекулы, имеющие энергию большую, чем энергия активации.

Проинтегрируем (11.2)

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0. \quad (11.3)$$

Или в общем виде:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B, \quad (11.4)$$

где А и В — константы, зависящие от природы веществ и природы процесса. Пропотенционировав (11.3), получим еще одну математическую форму уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (11.5)$$

где  $k_0$  - предэкспоненциальный множитель.

### 11.3. Определение энергии активации

Энергию активации можно найти, используя уравнение Аррениуса (11.3). Если известны константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  при  $T_1$  и  $T_2$ , то решая систему двух уравнений

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2},$$

получим

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

Можно с помощью уравнения Аррениуса найти энергию активации графическим путем. Опытные данные отложим на графике в координатах  $\ln k - \frac{1}{T}$ . Получается линейная зависимость (рис.11.1).

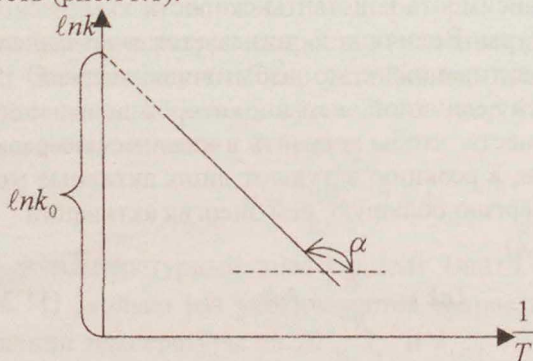


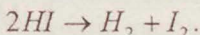
Рис. 11.1. Зависимость  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$

Из графика (рис.11.1) следует, что  $E = -Rtg\alpha$ ; постоянная  $\ln k_0$  определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат.

## 11.4. Теория активных столкновений

В теории активных столкновений используются основные положения молекулярно-кинетической теории газов.

Рассмотрим бимолекулярную газовую реакцию разложения йодистого водорода:



Будем характеризовать концентрацию с помощью  $n$  - количества определенных молекул в единице объема смеси, а скорость реакции – количеством образовавшихся или прореагировавших молекул в единице объема за единицу времени. Количество столкновений всех  $n$  молекул, находящихся в единице объема газа, за 1 секунду

$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 n^2 u, \quad (11.6)$$

где  $D$  – эффективный диаметр молекулы.

Средняя арифметическая скорость молекул

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (11.7)$$

где  $M$  – молекулярная масса. Подставим  $u$  в уравнение (11.6)

$$z = 2D^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}. \quad (11.8)$$

С помощью закона Больцмана определяем количество активных столкновений  $z_{\text{акт}}$ , то есть таких, в которых энергия превышает энергию активации

$$z_{\text{акт}} = ze^{-\frac{E}{RT}}. \quad (11.9)$$

В результате каждого активного столкновения расходуются две молекулы исходного вещества. Поэтому количество прореагировавших молекул в единице объема за 1 секунду, то есть скорость реакции, будет равна удвоенному числу активных



столкновений за то же время и в том же объеме:  $\mathcal{G} = 2z_{акт}$ . Подставим сюда  $z_{акт}$

$$\mathcal{G} = 2ze^{-\frac{E}{RT}}$$

или

$$\mathcal{G} = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} e^{-\frac{E}{RT}} n^2.$$

Отсюда видно, что скорость реакции зависит от квадрата концентрации  $\mathcal{G} = kn^2$ , где

$$k = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Очевидно,  $k$  имеет смысл константы скорости, так как  $k$  равняется скорости реакции при концентрации  $n$ , равной единице.

Выражение для константы скорости можно записать еще

и так:

$$k = \frac{\mathcal{G}}{n^2} = \frac{2z}{n^2} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Сравнение с уравнением (11.5) позволяет установить смысл предэкспоненциального множителя  $k_0$ , который оказывается пропорциональным общему количеству столкновений всех молекул в единице объема за единицу времени. В случае единичной концентрации ( $n=1$ ) величина  $k_0$  отличается от  $z$  лишь коэффициентом 2. Можно сказать, что для обратной реакции  $H_2 + I_2 = 2HI$  этот коэффициент равен 1. По этой причине уравнение Аррениуса часто пишут в виде:

$$k = ze^{-\frac{E}{RT}}, \quad (11.10)$$

где под  $z$  понимают просто количество столкновений в единице объема за единицу времени.

Пользуясь формулами теории активных столкновений, можно рассчитать численные значения скоростей реакций. В наиболее простых случаях наблюдаются удовлетворительные совпадения результатов расчета с данными опыта. Хорошее

совпадение, например, отмечалось для газовой реакции разложения йодистого водорода, а также его синтеза.

Однако при взаимодействии более сложных газовых молекул, а также для реакций в растворах часто наблюдается значительное расхождение расчетных значений скоростей реакций с данными опыта. Такие отклонения можно объяснить, предположив, что реагируют лишь определенным образом *ориентированные* при столкновении молекулы. Поэтому из общего количества эффективных столкновений, рассчитанных по теории, следует считать действительно эффективными лишь некоторую часть. По этой причине выражение для константы скорости записывают следующим образом:

$$k = pze^{\frac{E}{RT}}, \quad (11.11)$$

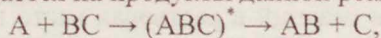
где  $p$  — так называемый *стерический фактор*.

Считается, что стерический фактор меньше единицы, так как для осуществления реакции необходима определенная ориентация реагирующих молекул. Из термодинамических соображений следует, что стерический фактор должен быть связан с изменением энтропии в ходе реакции. Однако теория активных столкновений прямо не указывает на наличие такой связи. Теоретически трудно объяснить также те реакции, для которых величина  $p$  больше единицы или слишком мала. Все эти недостатки связаны с формальным характером теории активных столкновений, которая рассматривает молекулы реагирующих веществ как жесткие шарики.

### 11.5. Теория переходного состояния (активного промежуточного комплекса)

На смену теории активных столкновений пришла более современная теория, которая учитывает достижения квантовой химии, — теория переходного состояния (активного промежуточного комплекса, Г. Эйринг и М. Поляни, 1935 г.). Основным представлением этой теории является положение о том,

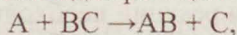
что всякая химическая реакция протекает через образование некоторого *переходного состояния* (активного комплекса), который затем распадается на продукты данной реакции:



где  $(ABC)^*$  обозначает переходное состояние (активный комплекс).

В процессе реакции происходит сближение атома А с двухатомной молекулой ВС. Предположим, что сближение происходит так, что атомы А, В и С всегда остаются на одной линии. Расчет показывает, что такой процесс энергетически более выгоден, а следовательно, более вероятен.

Современная теоретическая физика позволяет оценить потенциальную энергию такой системы как функцию двух координат:  $r_{AB}$  и  $r_{BC}$  ( $r_{AB}$  – расстояние между атомами А и В,  $r_{BC}$  – расстояние между В и С. На рис. 11.2 показана диаграмма потенциальной энергии системы для реакции типа



где по оси абсцисс отложены величины  $r_{BC}$ , а по оси ординат –  $r_{AB}$ .

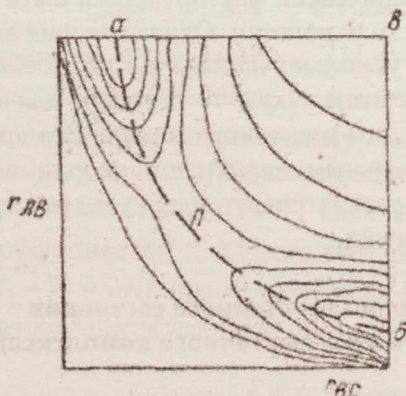


Рис.11.2. Диаграмма потенциальной энергии системы для реакции типа  $A + BC \rightarrow AB + C$

На рассматриваемой диаграмме величина энергии откладывается по оси, перпендикулярной плоскости чертежа, аналогично



тому, как на топографических картах изображается рельеф местности. Сплошными линиями отмечены уровни равной энергии. За изменением потенциальной энергии можно проследить по изоэнергетическим линиям и на поверхности энергии, спроектированным на плоскости  $r_{AB} - r_{BC}$ .

В качестве начального состояния принимается энергия системы, когда имеем атом А и молекулу ВС, то есть  $r_{AB} = \infty$  и  $r_{BC} = r_0$ , где  $r_0$  – равновесное расстояние между ядрами в молекуле (точка а).

Конечное состояние представляет собой новую молекулу АВ, от которой удален атом С, то есть  $r_{AB} = r_0$ ,  $r_{BC} = \infty$  (точка б). Точка в соответствует энергии системы, когда три атома отделены друг от друга большими расстояниями, а точка II – когда они максимально сближены и образуют как бы одну молекулу из трех атомов. Это состояние получило название *активного комплекса*, или *переходного состояния*.

Поперечное сечение от а до в представляет собой кривую потенциальной энергии для двухатомной молекулы ВС (рис. 11.3, кривая 1). Кривая 2 (рис. 11.3), представляющая поперечное сечение от б до в, изображает потенциальную кривую двухатомной молекулы АВ.

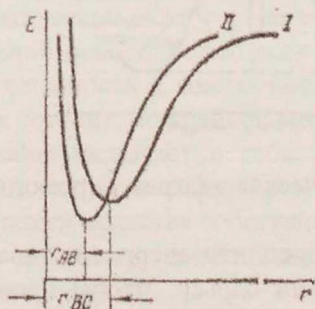


Рис.11. 3. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами.

Таким образом, начальное и конечное состояния лежат в «долинах» а и б, точка в лежит на «плато». В процессе реакции

система из трех атомов должна перейти из начального состояния в конечное через барьер П, разделяющий эти состояния.

Рассмотрим такой переход по наиболее выгодному пути, то есть с наименьшей энергией активации. Сначала происходит подъем из «долины», где энергия равна нулю, по «ущелью» через седлообразный «перевал» П и далее осуществляется спуск по другому «ущелью» к конечному состоянию «долине». Эта совокупность наиболее вероятных состояний системы, показанная на рис. 11.2. пунктирной линией, называется *путем или координатой реакции*.

Если сделать разрез энергетической поверхности, перпендикулярный плоскости чертежа и проходящий вдоль пути реакции, и развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то кривая, ограничивающая эту плоскость, будет профилем пути реакции, изображенном на рис. 11.4. В соответствии с этим энергия активации получила еще одно толкование.

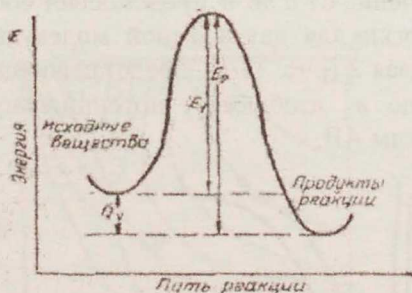


Рис.11. 4. Энергетическая диаграмма реакции

Из диаграммы следует, что энергия активации представляет собой энергетический барьер. Чтобы произошла прямая реакция, исходные вещества должны преодолеть барьер, равный  $E_1$ . Для обратной реакции энергия активации равна  $E_2$ . В этом случае энергетический барьер выше, так как потенциальная энергия продуктов ниже, чем исходных веществ. Разность

между  $E_1$  и  $E_2$  дает теплоту химической реакции. Так как  $E_1 < E_2$ , то  $Q_r < 0$ , то есть реакция является экзотермической. Активный комплекс будет одним и тем же как для прямой, так и для обратной реакции.

Таким образом, теория переходного состояния дает представление об энергии активации как некотором потенциальном барьере, который должны преодолеть молекулы, чтобы произошел акт химического взаимодействия. Чем больше энергия активации, тем труднее протекает реакция, тем значительнее влияние температуры на химический процесс.

Энергия активации для подавляющего большинства процессов находится в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Лишь для реакций с участием атомов и радикалов, в том числе цепных реакций, она меньше 50 кДж/моль и составляет иногда несколько кДж/моль.

## ГЛАВА 12. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Гетерогенные реакции, происходящие между веществами, находящимися в различных соприкасающихся фазах, чрезвычайно распространены в природе и технике.

Реакции в процессе производства металлов и сплавов, а также при их термической обработке являются гетерогенными.

Отличительной особенностью всех гетерогенных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно гетерогенная реакция состоит, по крайней мере, из трех стадий.

*Первая стадия* включает в себя перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз — реакционной зоне.

*Второй стадией* является собственно гетерогенная химическая реакция (например, диссоциация карбоната кальция, окисление железа и т. п.)

*Третья стадия* заключается в отводе продуктов реакции из реакционной зоны.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных его звеньев. Если скорость одной из



последовательных стадий процесса меньше других, то суммарная скорость определяется скоростью этой наиболее медленной стадии. Если же скорости отдельных стадий сравнимы между собой, то суммарная скорость реакции не обязательно должна быть равна скорости самой медленной стадии, т.к. все стадии взаимно связаны. Протекание более быстрых стадий может оказывать влияние на скорость медленных стадий.

Если наиболее медленным звеном процесса является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод из нее продуктов реакции, то кинетика суммарного процесса будет диффузионной. О таких процессах говорят как об идущих в диффузионной области. В случае, если медленная стадия процесса заключается в химическом превращении, то скорость процесса определяется скоростью реакции, и процесс лежит в кинетической области. Осуществляется кинетический контроль. При сравнимых скоростях диффузии и химического превращения имеет место промежуточная область (рис. 12.1).

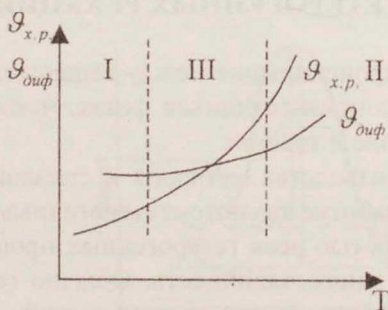


Рис. 12.1. Зависимость скорости химической реакции и скорости диффузии гетерогенного процесса от температуры

- I обл. – кинетический режим ( $G_{x.p.} < G_{диф}$ )
- II обл. – диффузионный режим ( $G_{диф} < G_{x.p.}$ )
- III обл. – смешанный режим ( $G_{x.p.} \approx G_{диф}$ )

Важнейшей задачей гетерогенной кинетики является установление режима и лимитирующей стадии процесса. Как в реальных производственных процессах, так и в лабораторных исследованиях для оценки режима процесса используются результаты наблюдений за кинетическими особенностями данного процесса.

Рассмотрим, какой смысл имеют математические описания кинетических закономерностей, выведенных относительно гомогенных реакций в приложении к гетерогенным.

Очевидно, если процесс осуществляется в кинетическом режиме, когда массоперенос вещества не влияет на общую скорость процесса, такая характеристика как порядок реакции полностью применима к описанию гетерогенного процесса. Если же процесс идет в диффузионном режиме, то при определении порядка следует помнить, что эта кинетическая характеристика относится уже не к химическому акту, а к процессу в целом. То же следует сказать и об энергии активации. Энергия активации гетерогенной химической реакции, находящейся в диффузионной области, является интегральной активационной характеристикой процесса, а не реакции. Поэтому при использовании этой характеристики, как правило, употребляют термин «кажущаяся энергия активации».

Численное значение кажущейся энергии активации процесса может служить качественной характеристикой режима, в которой осуществляется гетерогенный процесс.

При больших значениях  $E_{\text{акт}}$  (больше 62,7 кДж) можно с известной долей осторожности говорить о протекании процесса в кинетической или переходной области. Малые значения энергии активации (меньше 62,7 кДж) свидетельствуют о существенном влиянии диффузионных затруднений. Такой подход к оценке режимов гетерогенных процессов естественно будет весьма упрощенным, и без дополнительных доказательств его можно использовать лишь в крайних случаях.



## ГЛАВА 13. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

### 13.1. Особенности и классификация каталитических процессов

Каталитическими называются реакции, протекающие с участием катализаторов. *Катализаторы* – вещества, которые изменяют скорость реакции, но сами при этом не расходуются. В случае положительного катализа скорость химической реакции увеличивается, в случае отрицательного – уменьшается. Катализаторы, замедляющие процесс, называются ингибиторами. Иногда катализатором может быть один из продуктов реакции. Такая реакция называется *автокаталитической*. Например, восстановление оксида железа (II) водородом  $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  ускоряется железом.

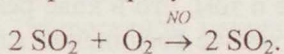
Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе и часто используются в промышленности. Большинство биологических процессов катализируется особыми веществами – *ферментами*. Промышленные реакции полимеризации, крекинга нефти, получение серной и азотной кислоты, аммиака и других продуктов химического производства – преимущественно каталитические. Большую роль катализаторы играют при воспламенении и горении веществ. В 1823 г. В. Деберейнер установил, что при направлении струи водорода на губчатую платину водород загорается и для его воспламенения не требуется никакого подвода энергии.

Отрицательные катализаторы – ингибиторы – также имеют большое значение. Их применяют для предотвращения коррозии металлов, самовозгорания некоторых веществ, детонации топлива в двигателях внутреннего сгорания. Ингибиторы находят особое применение как средства пожаротушения и подавления взрывов парогазовоздушных смесей. Наиболее эффективными ингибиторами и огнетушащими средствами являются  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  – тетрафтордибромэтан (фреон – 114B2) и  $\text{CF}_3\text{Br}$  – трифторбромметан (фреон – 3).



Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При *гомогенном катализе* катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу, как, например, в реакции окисления диоксида серы в присутствии оксида азота (II):



При *гетерогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, а каталитическая реакция протекает на поверхности раздела фаз. Такова, например, реакция разложения пероксида водорода на поверхности платинового катализатора:  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ .

### 13.2. Некоторые общие свойства катализаторов

Катализаторы не изменяют направление обратимой химической реакции. Они снижают энергию активации в случае положительного катализа и повышают – в случае отрицательного катализа.

Катализаторы обладают *избирательностью* (селективностью) действия, т.е. каждый катализатор может преимущественно ускорять лишь некоторые реакции. Например, окись этилена можно получить из этилена только в присутствии серебра. Никель катализирует в реакциях гидрирования, но не окисления, а  $\text{V}_2\text{O}_5$ , наоборот, хороший катализатор реакций окисления, но не гидрирования.

Для заметного каталитического действия обычно достаточно очень малого количества катализатора. Одна молекула катализатора может «заставить» вступить в реакцию миллион молекул реагирующих веществ в секунду. В гомогенном катализаторе скорость реакции чаще всего пропорциональна концентрации катализатора. Влияние катализатора на скорость реакции характеризуется *удельной каталитической активностью*, за меру которой принимается скорость реакции в присутствии катализатора, отнесенная в гомогенном катализе к единице количества катализатора, а в гетерогенном – к единице поверхности катализатора.

### 13.3. Гомогенный катализ

Главным положением теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуется неустойчивое промежуточное соединение катализатора с одним из реагирующих веществ, которое затем распадается с регенерацией катализатора.

Пусть имеем реакцию



При добавлении катализатора реакция пойдет с образованием промежуточного комплекса по схеме



Далее этот промежуточный комплекс реагирует с В и образуется продукт реакции АВ и катализатор в свободном виде:



Такой комплекс, как правило, нельзя выделить в свободном виде, т.к. процесс с его участием идет мгновенно.

### 13.4. Гетерогенный катализ

Активность гетерогенных катализаторов зависит от физического или химического сродства катализатора к одному или нескольким реагентам. Так, Pt, Pd, Ni, Cu, катализирующие реакции гидрирования, адсорбируют водород, образуя с ним поверхностные соединения, а Pd даже растворяет его. Катализаторы реакций гидратации и дегидратации ( $Al_2O_3$ ,  $H_2SO_4$ ) образуют гидратные соединения с водой.

Действие катализатора зависит от его физического состояния (плотный, порошкообразный и т.п.) и от присутствия посторонних веществ. Некоторые вещества, называемые *промоторами*, усиливают действие катализатора. Например, синтез аммиака, протекающий на железном катализаторе, промотируется оксидом кальция. Другие вещества, называемые *каталитическими ядами*, снижают активность катализатора, отравляют его (соединения серы, фосфора, свинца, мышьяка, а



также ртуть, оксид углерода (II) и свободные галогены). Смесь катализаторов может действовать сильнее по сравнению с действием отдельных катализаторов.

Основную роль в гетерогенном катализе играет адсорбция, т.е. поглощение молекул реагирующих веществ поверхностью катализатора. Для увеличения поверхности катализаторы обрабатывают специальными методами: измельчают, наносят на пористый материал, готовят катализатор в виде губчатой массы. В качестве пористых материалов используют асбест, активированный уголь, силикагель, пемзу и т.п. Полученные так называемые адсорбционные катализаторы позволяют достичь экономии дорогостоящих веществ и, кроме высокой активности, обладают повышенной устойчивостью к нагреву и действию ядов.

## ГЛАВА 14. ЦЕПНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

### 14.1. Понятие о цепных реакциях

*Цепными реакциями называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом акте реакции.* Активными частицами в большинстве своем являются свободные радикалы, представляющие собой частицы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон и вследствие этого обладающие ненасыщенными валентными связями.

Теорию цепных реакций разработал наш соотечественник академик Н.Н. Семенов. Он и ученые его школы показали, что значительное число химических реакций протекает по цепному механизму. Теория Семенова получила мировое признание, а ее автору совместно с английским ученым Хиншельвудом была присуждена Нобелевская премия. Основываясь на теории цепных превращений можно объяснить особенности таких важных процессов, как реакции горения, полимеризации, крекинга неф-

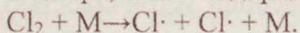


тепродуктов. Цепной реакцией является распад ядер урана и плутония в атомных реакторах.

Во всякой цепной реакции можно выделить три стадии: 1) зарождение цепи; 2) развитие цепи; 3) обрыв цепи.

Зарождение цепи начинается с элементарного химического акта, в результате которого в системе появляются активные частицы-радикалы.

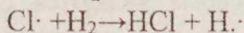
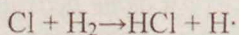
Например, рассмотрим реакцию синтеза хлороводорода  $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$ . В этом случае цепь зарождается с появления двух атомов хлора (радикалов), например при столкновении молекулы хлора с какой-нибудь другой молекулой М (М может быть либо молекулой хлора, либо водорода, либо какой-либо примеси):



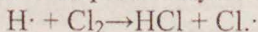
Разрыв связи осуществляется за счет кинетической энергии соударяющихся молекул. Можно разрушить молекулу хлора и под влиянием световых фотонов:



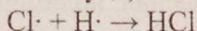
Радикалы при своем движении сталкиваются с молекулами исходных веществ. Это приводит к образованию новых свободных радикалов. При взаимодействии радикала хлора с молекулой водорода получается конечный продукт HCl и свободный радикал водорода:

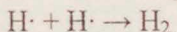
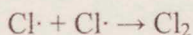


Свободные атомы водорода ведут себя так же:



В каждом таком звене получается конечный продукт и воссоздается свободный радикал. Эта стадия цепных реакций называется *продолжением* или *развитием* цепи. Таким образом, появление в стадии зарождения цепи двух радикалов может привести к последовательному превращению всех молекул исходных веществ  $H_2$  и  $Cl_2$  в продукт реакции HCl. Однако возможна и гибель свободных радикалов при их столкновении друг с другом или стенкой сосуда, что приводит к обрыву цепи:





Несмотря на обрыв, *длина цепи*, то есть число молекул конечного продукта, приходящееся на один исходный радикал, может достигать сотен тысяч и даже миллионов.

## 14.2. Кинетические особенности цепных реакций

1. Порядок цепных реакций не совпадает с молекулярностью.

2. Цепные реакции очень чувствительны к положительным и отрицательным катализаторам. Например, реакция  $\text{CO} + \text{CO}_2$  ускоряется при наличии следов влаги (положительный катализ), а тетраэтилсвинец, прибавляемый в небольших количествах к авиационному и автомобильному бензину, обрывая цепь, уменьшает скорость процесса в двигателях (отрицательный катализ).

3. Воспламенение смеси может происходить при данной температуре в строго определенном интервале давлений (см. рис. 14.1).

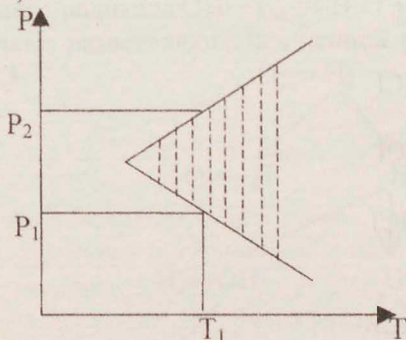


Рис. 14.1. Зависимость воспламенения смеси от температуры и давления

На рис. 14.1. имеется так называемый «полуостров воспламенения». Внутри полуострова смесь воспламеняется. При

температуре  $T_1$  процесс начинается при давлении равном  $p_1$  и завершается при давлении  $p_2$ . Даже внутри полуострова смесь воспламеняется не мгновенно, а в течение некоторого времени — индукционного периода.

4. Скорость цепной реакции зависит от диаметра и материала сосуда.

5. В реакционной смеси всегда обнаруживается некоторое количество активных частиц, радикалов, т.е. частиц с ненасыщенными валентными связями.

### 14.3. Механизм цепных реакций

Различают две разновидности цепных реакций: с неразветвляющимися и с разветвляющимися цепями. Первые возникают в том случае, если одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной активной частицы. К этому типу реакций относится реакция образования хлористого водорода, схема которой представлена на рис. 14.2.

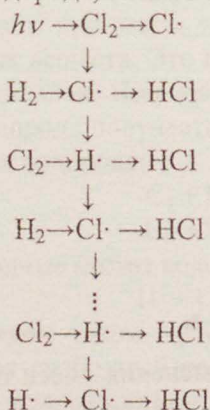


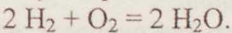
Рис. 14.2. Схема неразветвляющейся цепной реакции

В разветвляющихся цепных реакциях одна активная частица может вызвать образование двух и большего числа активных радикалов. В таких случаях прогрессивное нарастание числа промежуточных продуктов приводит к быстрому ускорению



реакции, что при подходящих условиях может вызвать взрыв, который так и называется «цепной взрыв».

К подобному типу реакций относится реакция взаимодействия  $H_2$  и  $O_2$ , которую суммарно можно записать в виде



На самом деле эта цепная реакция протекает по следующему механизму. Цепь зарождается при столкновении молекул водорода и кислорода  $H_2 + O_2 \rightarrow H\cdot + HO_2\cdot$ .

На этой стадии получаются два свободных радикала  $H\cdot$  и  $HO_2\cdot$ . Радикал  $HO_2\cdot$  имеет слабую активность в отличие от атома  $H\cdot$ , который при встрече с молекулой кислорода может дать толчок к разветвлению цепи  $H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + O\cdot$ .

Из одного свободного радикала получилось два. Таким образом, в ходе реакции число свободных радикалов увеличивается в отличие от неразветвляющихся цепей, где один радикал приводит к образованию только одного радикала. Получение конечного продукта также сопровождается возникновением свободного радикала  $OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$ .

Схема разветвляющейся цепной реакции представлена на рис. 14.3.

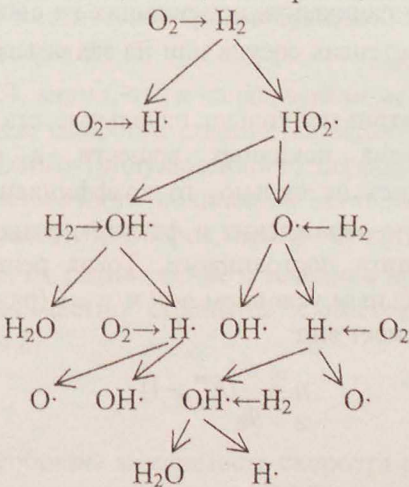


Рис. 14.3. Схема разветвляющейся цепной реакции

#### 14.4. Кинетика разветвляющейся цепной химической реакции

Проследим, как изменяется во времени концентрация активных частиц-радикалов.

В простейшем случае скорость изменения концентрации активных центров  $n$  в процессе цепной реакции может быть описана дифференциальным уравнением первого порядка:

$$\frac{dn}{d\tau} = \mathcal{G} + (\varphi_1 - \varphi_2)n, \quad (14.1)$$

где  $\tau$  - время,  $\mathcal{G}$  - скорость зарождения радикалов путем столкновения исходных молекул или внешнего воздействия (например, облучение светом).

Слагаемое  $\varphi_1 n$  описывает размножение активных частиц. Чем больше фактор разветвления  $\varphi_1$ , тем интенсивнее протекает цепная реакция. Коэффициент  $\varphi_1$  пропорционален количеству новых радикалов, которые возникают при вступлении одного радикала в реакцию.  $\varphi_2$  - коэффициент гибели радикалов, а  $\varphi_2 n$  - количество радикалов, исчезающих из системы вследствие гибели их на стенках сосуда или на захватывающих их молекулах в объеме.

Если рассматривать только начальные стадии процесса, когда концентрация исходных веществ, а следовательно  $\mathcal{G}, \varphi_1, \varphi_2$  изменились не сильно, то коэффициенты уравнения (14.1), т.е. скорость зарождения и факторы разветвления и гибели можно считать постоянными. Тогда решение данного уравнения с начальным условием  $n=0$  и  $\tau=0$  (радикалы в начале отсутствуют) имеет вид

$$n = \frac{\mathcal{G}}{\varphi} (e^{\varphi \tau} - 1), \quad (14.2)$$

где  $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ .

Характер зависимости концентрации радикалов от времени  $n=f(\tau)$  определяется знаком  $\varphi$ . Если эта величина положи-

тельна (т.е.  $\varphi_1 > \varphi_2$  - размножение сильнее гибели), то происходит лавинообразное возрастание концентрации активных частиц и, следовательно, экспоненциальный рост скорости химической реакции. Такой режим протекания химического превращения называется *цепным самовоспламенением* или *цепным взрывом* (рис. 14.4).

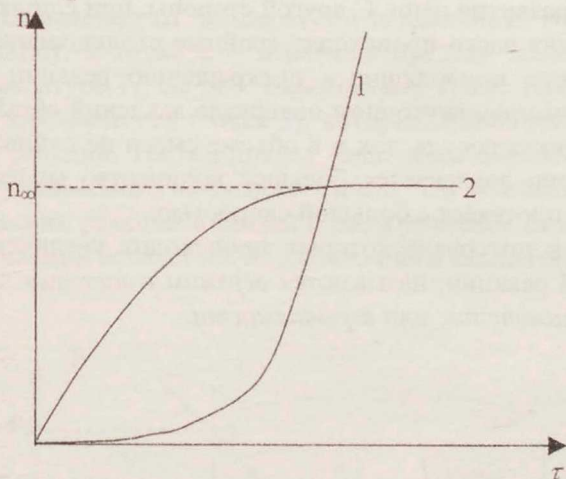


Рис. 14.4. Кинетические кривые зависимости  $n$  от  $\tau$  :

1 –  $\varphi > 0$ ; 2 –  $\varphi < 0$

Из рис. 14.4. видно, что в начальный момент процесс почти не развивается. Скорость становится заметной лишь после некоторого скрытого (индукционного) периода, связанного с накоплением достаточного количества активных частиц, а затем постоянно растет. Наоборот, при  $\varphi < 0$ , когда гибель радикалов превышает их размножение с течением времени, концентрация активных частиц стремится к постоянной величине (рис. 14.4, кривая 2).

$$n_{\infty} = \frac{g}{\varphi_2 - \varphi_1}. \quad (14.3)$$

Очень своеобразна зависимость скорости разветвляющихся цепных реакций от давления (рис. 14.5). С повышением



давления первоначально совсем не идущая реакция может принять взрывной характер, но при еще больших давлениях опять прекращается. Это объясняется тем, что при малых давлениях столкновения между частицами газа настолько редки, что активные частицы свободно достигают стенок сосуда и дезактивируются на них. Таким образом, они не успевают принять участия в реакциях развития цепи. С другой стороны, при слишком высоких давлениях часто происходят тройные столкновения в объеме газа, также приводящие к прекращению реакции. И лишь в некотором промежуточном интервале давлений обрывы цепей как на стенках сосуда, так и в объеме смеси не слишком велики; в реакцию вовлекается большое количество молекул реагентов, и она протекает с большой скоростью.

Давления, в интервале которых происходит увеличение скорости цепной реакции, называются *верхним* и *нижним пределом самовоспламенения*, или *взрываемости*.

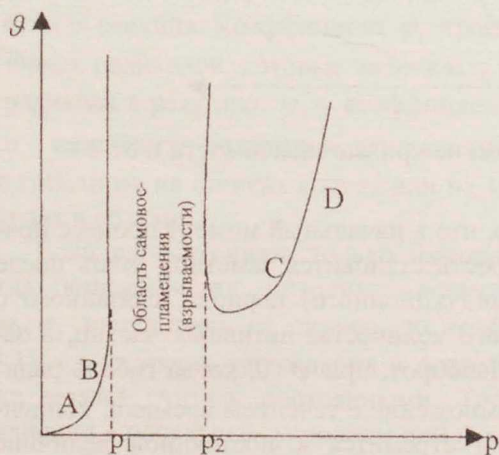


Рис. 14.5. Зависимость скорости от давления для цепной разветвляющейся реакции

Ввиду того, что при малых давлениях решающее значение имеют обрывы на стенках, нижний предел воспламенения за-

метно зависит от материала и размеров реакционного сосуда, но мало меняется с температурой. Верхний предел воспламенения мало зависит от формы сосуда и сильно от температуры и наличия примесей.

На рис. 14.6 показана качественная зависимость пределов воспламенения от температуры и давления. Точка 1 отвечает нижнему, а точка 2 – верхнему пределу воспламенения при температуре  $T_1$ . На рис. 14.6 показан, кроме того, и третий предел взрываемости (точка 3), который наблюдается для некоторых реакций. Третий предел чаще всего обусловлен развитием так называемого *теплового* взрыва. Он возможен для экзотермических реакций и связан с разогреванием смеси и ускорением реакции вследствие недостаточного теплоотвода.

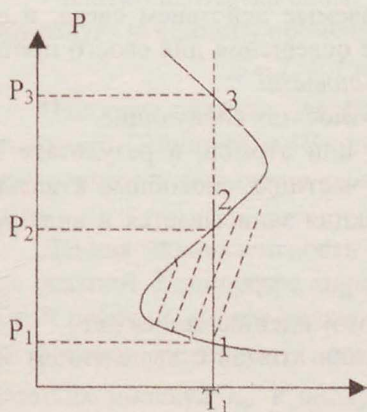


Рис. 14.6. Зависимость пределов воспламенения и взрываемости от температуры и давления. Заштрихованная часть – полуостров воспламенения

## ГЛАВА 15. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

### 15.1. Фотохимические реакции

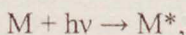
*Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света, а также невидимых лучей, близких по длине волны к видимому свету.*

В отличие от так называемых термических реакций, в которых энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера обеспечивается за счет кинетической энергии наиболее быстро движущихся молекул, в случае фотохимических реакций дополнительная энергия приносится излучением.

Механизмы фотохимических реакций разнообразны. Несмотря на это во всех случаях можно выделить *первичные процессы*, непосредственно вызываемые действием света, и *вторичные реакции*, не требующие освещения для своего протекания, и называемые поэтому *темновыми*.

К первичным процессам относятся следующие.

1. Возбуждение молекул или атомов, в результате чего образуются менее устойчивые частицы, способные к дальнейшим превращениям. Такая реакция записывается в виде уравнения



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

2. Диссоциация молекул или атомов с выделением электрона (фотоэффект):

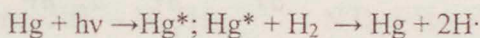


Активные частицы, образовавшиеся в первичных процессах, могут вступать в химические взаимодействия с обычными молекулами. Они, очевидно, могут и дезактивироваться, отдавая избыточную энергию путем излучения или превращения её в тепло.

Активная частица может передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступать в химическую реак-



цию. Примером такого процесса, называемого *сенсibilизацией*, является диссоциация молекул водорода в присутствии паров ртути:



В соответствии с законом, установленным Гротгусом (1817) и Дрепером (1839) химически активным является лишь то излучение, которое поглощается реакционной смесью. (I закон фотохимии).

По закону Бугера – Ламберта – Бера интенсивность  $I$  светового потока после прохождения через слой вещества толщиной  $\ell$  равна

$$I = I_0 e^{-\varepsilon n \ell},$$

где  $I_0$  - начальная интенсивность светового потока,  $\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения,  $n$  - число поглощающих свет молекул в единице объема.

Пользуясь этим законом, можно найти энергию света, поглощенную за единицу времени

$$E = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\varepsilon n \ell}). \quad (15.1)$$

Наиболее важным для фотохимии является второй закон фотохимии (Эйнштейна-Штарка), согласно которому *каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы*.

Данная эквивалентность справедлива лишь для первичных реакций. Количество молекул, участвующих в фотохимической реакции, может сильно отличаться от числа поглощенных фотонов. Величина  $\gamma$ , равная отношению числа прореагировавших молекул  $n_p$  к числу поглощенных фотонов  $n_\phi$ , называется *квантовым выходом*:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_\phi}. \quad (15.2)$$

Пользуясь понятием квантового выхода и уравнением (15.1), найдем скорость фотохимической реакции, выраженную количеством молекул, вступающих в реакцию за единицу времени:

$$\mathcal{G} = \frac{dn_p}{d\tau} = \gamma \frac{dn_\phi}{d\tau} = \frac{\gamma}{d\tau} \frac{Ed\tau}{h\nu} \text{ или}$$

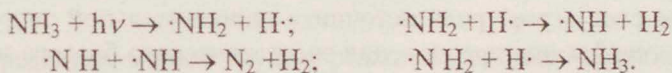
$$\mathcal{G} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\alpha \ell}). \quad (15.3)$$

Отсюда видно, что скорость фотохимической реакции пропорциональна интенсивности света, действующего на вещество, растет с ростом концентрации вещества и длиной  $\ell$  пути луча в растворе. Скорость реакции обратно пропорциональна частоте света. Последнее объясняется тем, что рост  $\nu$  увеличивает энергию  $h\nu$  каждого фотона и уменьшает их количество  $I_0/h\nu$ .

По II закону фотохимии квантовый выход для первичных реакций должен быть равен единице. Для всей фотохимической реакции в целом он может сильно отличаться от единицы вследствие развития вторичных реакций. По этой причине  $\gamma$  служит основой при классификации фотохимических реакций.

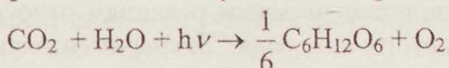
*Реакции с квантовым выходом  $\gamma=1$ .* К числу таких сравнительно малочисленных реакций относятся образование пероксида водорода из газообразной смеси водорода с кислородом, разложение сероводорода в бензольном растворе.

*Реакции с квантовым выходом  $\gamma < 1$ .* Обычно  $\gamma < 1$  для реакций в газах, находящихся под малым давлением. Низкие давления благоприятны для дезактивации части возбужденных молекул путем испускания света, поэтому квантовый выход понижается. К этой же группе относятся многие реакции в растворах. Здесь одной из причин понижения квантового выхода является рекомбинация возникших при фотодиссоциации активных частиц. Молекулы растворителя облегчают процесс дезактивации, играя роль третьих частиц, уносящих избыточную энергию. Например, в реакции фотосинтеза аммиака квантовый выход равен 0,2. Исходя из этого, предложен следующий механизм разложения аммиака:



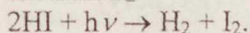
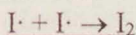
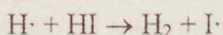
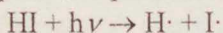
Вероятность последней реакции в три раза больше вероятности первой, поэтому три четверти продуктов первичной реакции вновь образуют исходные молекулы аммиака.

Важнейшая реакция синтеза углеводов в растениях

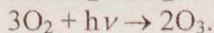
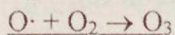
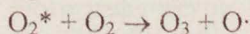
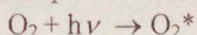


имеет  $\gamma \approx 0,1$ . Реакция сенсibiliзируется хлорофиллом.

*Реакции с квантовым выходом  $\gamma > 1$ .* Примером является реакция фотолиза йодистого водорода:



Как видно, один квант света вынуждает вступать в реакцию две молекулы йодистого водорода, поэтому  $\gamma = 2$ . К этому же типу относится реакция образования озона из кислорода при давлении  $48 \cdot 10^5$  Па (47,5 атм.), имеющая квантовый выход, равный трем. Реакция протекает следующим образом:



*Реакция с  $\gamma \gg 1$ .* Очень большим квантовым выходом характеризуются фотохимические цепные реакции. Например, рассмотренная ранее реакция образования хлористого водорода имеет  $\gamma \approx 10^5$ .

С термодинамической точки зрения фотохимические реакции разделяются на 2 группы. Одни из них способны в данных условиях протекать самопроизвольно и без воздействия света ( $\Delta G < 0$ ). Другие и без воздействия освещения в данных условиях протекать не могут вообще ( $\Delta G > 0$ ). В первом слу-



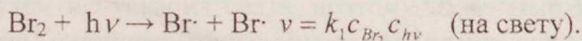
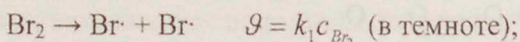
чае свет играет роль источника дополнительной энергии, требующейся для преодоления энергетического барьера и возбуждения реакции. Реакции этого типа называются *фотокаталитическими*. Количество прореагировавшего вещества здесь может быть непропорциональным количеству поглощенной световой энергии.

К фотокаталитическим реакциям относится реакция синтеза бромистого водорода. Экспериментальные кинетические уравнения этой реакции в темноте и на свету сходны:

$$\mathcal{G} = \frac{k c_{H_2} c_{Br_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}} \quad (\text{в темноте});$$

$$\mathcal{G} = \frac{k c_{H_2} I^{1/2}}{1 + k' \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}} \quad (\text{на свету}).$$

Уравнения отличаются тем, что во втором вместо концентрации молекул брома стоит величина интенсивности поглощенного света. Это дает основание утверждать, что механизм обеих реакций отличается лишь характером стадии зарождения цепи:



Действительно, при избытке молекул  $Br_2$  величину  $c_{Br_2}$  можно считать постоянной, концентрация фотонов  $c_{h\nu}$  характеризуется интенсивностью поглощенного света  $I$ , поэтому скорость фотохимического зарождения цепи должна быть пропорциональной величине  $I$ . Ввиду того, что все последующие стадии процесса предполагаются одинаковыми, итоговое кинетическое уравнение обычного синтеза  $HBr$  должно отличаться от итогового уравнения фотохимического синтеза заменой кон-

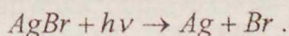
центрации молекулярного брома на интенсивность поглощенного света.

В реакциях второй группы реакционная смесь при освещении получает дополнительную энергию,  $\Delta G$  становится отрицательным и реакция оказывается возможной. Количество прореагировавших веществ для таких реакций пропорционально количеству поглощенной световой энергии. К реакциям данного типа относятся многие реакции фотохимического разложения.

Фотохимические реакции отличаются слабой зависимостью скорости от температуры ( $k_{t+10}/k_t \approx 1,2 \div 1,5$ ). Это объясняется тем, что за счет поглощения света в первичных реакциях приобретаетась настолько большая энергия, что повышение температуры может изменить её лишь незначительно.

Наиболее важное практическое применение фотохимические процессы нашли в фотографии, открытой Ньепсом (1826) и впервые осуществленной Дагерром (1839). В основе фотографического процесса лежит способность галогенидов серебра разлагаться под действием света с выделением металлического серебра. Светочувствительный слой фотопленки толщиной от 0,3 до 5 нм представляет собой в основном эмульсию бромида серебра в желатине.

Фотографическое изображение проектируется на светочувствительный слой, в освещенных местах которого идет фотохимическая реакция:



Образующиеся атомы брома связываются желатином, а атомы серебра дают скрытое изображение, так как количество выделившегося серебра так мало, что внешний вид эмульсии не изменяется. Те участки, которые подвергались более сильному освещению, содержат больше выделившегося серебра. Мельчайшие частицы серебра являются зародышами новой фазы, облегчающими дальнейшее разложение бромида серебра под действием восстановителей при проявлении, при котором по-



лучается видимое (негативное) изображение предмета. Оставшийся не разложенным бромид серебра удаляется раствором гипосульфита натрия.

К фотохимическим процессам относится также люминесценция, которая подразделяется на флуоресценцию (фотолюминесценцию), фосфоресценцию и хемилюминесценцию.

## 15.2. Радиационно-химические реакции

*Радиационная химия изучает химические реакции, протекающие в веществе, при воздействии на него излучений высоких энергий* — высокочастотных электромагнитных колебаний (рентгеновских и  $\gamma$  - лучей), а также частиц большой энергии (электронов, протонов, нейтронов,  $\alpha$  - частиц и др.). Радиационно-химические реакции называют *радиолизом*.

Радиолиз существенно отличается от фотолиза. Поглощение излучений, обладающих значительно большей энергией, чем видимые, инфракрасные или ультрафиолетовые лучи, вызывает возбуждение или отрыв электронов от внутренних оболочек атомов. Первичный акт взаимодействия излучений высоких энергий с веществом вызывает ионизацию вещества, что разрушает связи между атомами в молекулах и образует химически активные частицы: свободные радикалы, валентно-ненасыщенные атомы, ионы и возбужденные молекулы. Это может привести к образованию большого числа различных химических соединений, отличающихся по своему строению, устойчивости и свойствам.

Излучения высоких энергий обладают сильным химическим действием. Однако различие и специфика их действия большей частью обусловлены вторичными процессами, так как первичными являются процессы отделения или возбуждения внутренних электронов. Например, при воздействии на вещество  $\alpha$  - частиц последние захватывают электроны, в результате чего образуются электронейтральные атомы гелия и однозарядные ионы. При взаимодействии вещества с  $\gamma$  - излучением,



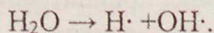
имеющим длины волн от 0,15 до 0,001 нм и соответствующие им энергии от  $0,8 \cdot 10^4$  до  $1,2 \cdot 10^6$  эВ происходит сильная ионизация вещества. Рентгеновское излучение действует аналогично  $\gamma$ -излучению. Нейтроны, проходя через вещество, взаимодействуют с ядрами и сливаются с ними с образованием изотопов, которые, в свою очередь, в результате распада могут дать новые элементы.

В качестве единицы дозы в настоящее время принята величина, называемая *грэй*. Один грэй равен одному джоулю поглощенной энергии на один килограмм вещества. Для рентгеновского и  $\gamma$ -излучений применяется также единица *рентген*. 1 грэй для живой ткани приблизительно соответствует 100 рентген.

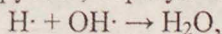
Радиационно-химические процессы весьма сложны и механизм их во многих случаях неизвестен.

Рассмотрим в качестве примера действие рентгеновских лучей на воду и водные растворы. Облучение чистой воды рентгеновскими лучами не приводит к получению каких-либо новых веществ, но присутствие примесей растворенных веществ, в частности кислорода воздуха, может существенно влиять на результат.

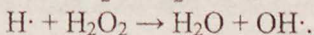
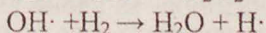
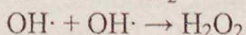
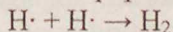
Под действием рентгеновских лучей молекулы воды активируются с образованием свободного гидроксила  $\text{OH}\cdot$  и водородного атома  $\text{H}\cdot$  по реакции



Часть их рекомбинируется, образуя снова молекулы воды



но часть успевает прореагировать другим путем по реакциям:

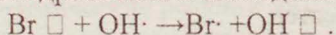


В результате последних двух реакций молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образовавшиеся в результате первых двух реакций, разрушаются, вновь образуя воду.

В воде во время облучения устанавливается некоторая *стационарная концентрация* водорода и пероксида водорода, зависящая от интенсивности облучения. Концентрация эта очень мала (порядка нескольких микромолей на литр).

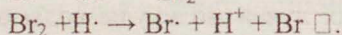
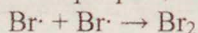
Присутствие в воде растворенных веществ увеличивает эту стационарную концентрацию. Некоторые растворенные вещества при этом окисляются или восстанавливаются. Органические вещества могут разлагаться с выделением водорода и углекислого газа. Стационарная концентрация водорода и пероксида водорода повышается, например, при растворении в воде малых количеств  $KI$  и  $KBr$ . Однако выделения брома или йода при этом не наблюдается.

Так, ионы брома реагируют с радикалами  $OH\cdot$ , образуя ионы гидрооксидов и свободные атомы галогена



Атомы галогена, взаимодействуя с атомами водорода, вновь превращаются в ионы  $H\cdot + Br\cdot \rightarrow H^+ + Br\cdot$ , а ионы  $H^+$  и  $OH\cdot$  образуют молекулы воды  $H^+ + OH\cdot \rightarrow H_2O$ .

Часть атомов брома, соединяясь в молекулы  $Br_2$ , приводит к другим превращениям:



В результате указанных превращений ионы брома регенерируются, но стационарная концентрация водорода и пероксида водорода при этом устанавливается более высокой. Подобным же образом действуют и другие растворенные вещества, способные легко окисляться или восстанавливаться.

В последнее время получили развитие количественные исследования кинетики радиационных химических реакций. Так, В.Я. Черных, С.Я. Пшежецкий и Г.С. Тюриков исследовали кинетику разложения пероксида водорода в водных растворах под действием  $\gamma$ -излучения.

Полученные результаты показали, что скорость реакции сильно зависит от концентраций  $H_2O_2$ , причем максимум скорости относится к концентрации 35-40 мол. %. С повышением



температуры скорость реакции увеличивается. Энергия активации чисто радиационной реакции равна 14,2 кДж/моль; это значение близко к энергии активации при проведении этой реакции в виде фотохимической. Зависимость скорости от концентрации при фотохимическом или термическом разложении  $H_2O_2$  также подобна аналогичной зависимости при радиационном осуществлении реакции. Это показывает, что кинетика реакций во всех подобных случаях практически не зависит от способа её возбуждения и определяется характером развития реакционных цепей.

Радиационный метод воздействия находит все более разнообразное применение при проведении химических реакций, главным образом для возбуждения процессов, обладающих ценным механизмом взаимодействия.

Несомненно, что дальнейшее развитие радиационной химии приведет к более широкому использованию этих мощных средств воздействия на химические и биологические процессы. Так, применение этих методов в медицине (рентгенотерапия, радиотерапия) уже в настоящее время привело к очень ценным результатам.

Рентгеновские лучи (а также и другие богатые энергией лучи) могут, воздействуя на соответствующие вещества, вызвать выделение видимого света (явление *рентгенолюминесценции*). Так, просвечивание рентгеновскими лучами в наше время широко применяется в медицине, в технике при контроле качества металлических изделий и т. д. Поскольку сами рентгеновские лучи не видимы глазом, то, чтобы сделать изображение видимым, на пути рентгеновских лучей устанавливаются особые экраны, покрытые с поверхности химическими препаратами (фосфорами), состоящими большей частью из сульфидов цинка и кадмия с различными активирующими добавками. Эти препараты способны под действием рентгеновских лучей выделять видимый свет, и благодаря этому проекция просвечиваемого объекта на экране становится видимой глазом. В кинескопах различного рода телевизионных установок, в электронном



микроскопе и других приборах подобное же возбуждение происходит под действием направленного электронного луча.

Ядерные излучения нашли своеобразную область применения в форме *радиоактивационного анализа*. В ряде областей техники требования к чистоте материалов намного превосходят все пределы обычных требований в этом отношении. Допустимые содержания некоторых примесей оказываются лежащими в пределах  $10^{-6}$ - $10^{-8}\%$  и даже ниже. Таковы требования к важнейшим полупроводниковым материалам и жаропрочным сплавам, к материалам, применяемым при сооружении ядерных реакторов.

Обычные методы не обладают чувствительностью, достаточной для определения таких количеств. На помощь пришел новый метод, основанный на том, что исследуемый материал подвергается действию соответствующих ядерных излучений (например горячих нейтронов), в результате чего в материале образуются атомы, обладающие радиоактивностью. Исследуя выделяемые ими  $\beta$ -излучение и спектр  $\gamma$ -излучения, во многих случаях оказывается возможным с высокой чувствительностью определять вид и относительное содержание посторонних атомов (примесей), содержащихся в материале.

Кроме того, было установлено, что образование атомов с ненасыщенными валентными связями, происходящее при облучении, может быть использовано в процессах полимеризации. Под действием  $\gamma$ -излучения в полиэтилене и других полимерах увеличивается число поперечных связей, что повышает прочность и стойкость полимера.

## РАЗДЕЛ V. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### ГЛАВА 16. АДСОРБЦИЯ. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ГАЗ И ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ

Любые гетерогенные процессы проходят через *поверхности раздела* твердое тело - газ, твердое тело - жидкость, твердое тело - твердое тело, жидкость - жидкость или жидкость - газ. Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые *поверхностные явления* на границе раздела фаз.

Когда поверхность раздела фаз велика, особенно в случае мелкораздробленных (*высокодисперсных*) систем, отличиями свойств вещества у поверхности раздела пренебречь уже нельзя.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие его решётку, правильно чередуются в соответствии с кристаллической структурой, причем их взаимодействия уравновешены (рис.16.1).

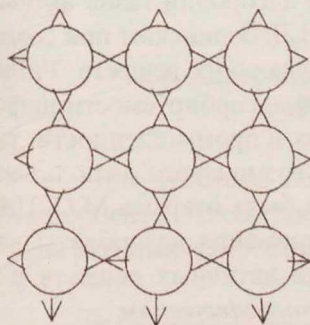


Рис.16.1. Состояние частиц внутри кристаллической решетки и на её поверхности

Состояние же частиц, находящихся на поверхности, иное. Их взаимодействия не уравновешены, и поэтому поверхность твердого тела притягивает молекулы вещества из соседней газовой фазы. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа. *Концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (твердой – жидкой, твердой – газообразной) называется адсорбцией.* Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а вещество, поглощаемое из объемной фазы – *адсорбатом*.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется *удельной поверхностью*. Примерами высокодисперсных пористых тел с удельной поверхностью до нескольких сотен и даже до тысячи  $\text{м}^2/\text{г}$  является активированный уголь, силикагель, пористые кристаллы цеолитов и т.п.

Явление адсорбции было открыто во второй половине XVIII в. В 1773 г. Шееле в Швеции и в 1777 г. Фонтана во Франции наблюдали поглощение газов углем, а Т.Е. Ловиц в 1785 г. в России наблюдал поглощение углем органических веществ из водных растворов. Явление адсорбции газов активированным углем было использовано Н.Д. Зелинским при создании противогаза для защиты от отравляющих веществ. Разделение веществ на основе их различной адсорбируемости широко используется в настоящее время как в промышленности, так и для аналитических целей. Впервые возможность использования адсорбции смесей для их анализа была открыта М.С. Цветом в 1903 г. в Варшаве, который применил адсорбенты для разделения окрашенных биологически активных веществ и в связи с этим назвал этот метод *хроматографическим*.



## 16.1. Типы адсорбционных взаимодействий

Взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента может иметь различный характер.

Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. Прежде всего – это *дисперсионные силы*, вызываемые согласованным движением электронов в сближающихся молекулах, вследствие чего возникают мгновенные диполи. *Ориентационные силы* проявляются при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды. *Индукционные силы* обусловлены появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности.

Как показали работы М.М. Дубинина с сотрудниками, при физической адсорбции на поверхности ионных кристаллов основную роль играют ориентационные и индукционные взаимодействия, а при адсорбции на угле и других подобных материалах – дисперсионные взаимодействия.

Наконец, между молекулой адсорбата и молекулами и ионами адсорбента может возникнуть настоящая химическая реакция с образованием нового поверхностного химического соединения. В этом случае говорят о *хемосорбции*. Примером хемосорбции является адсорбция кислорода поверхностью металлов.

## 16.2. Адсорбция газов на поверхности твердых тел.

### Изотерма адсорбции Генри

Для простоты представим себе однородную поверхность адсорбента. Адсорбционное равновесие можно рассматривать как равновесие простейшего распределения

$$M_{\text{газ}} \rightleftharpoons M_{\text{адс.}}$$

Если поверхность адсорбента однородна, то концентрация вещества в адсорбционном слое на поверхности адсорбента везде одинакова. Если она равна  $c_a$  и коэффициент активности

в адсорбционном слое равен  $\gamma_a$ , а концентрация в газе  $c$ , и коэффициент активности в газе -  $\gamma$ , то из закона распределения

$$\text{следует} \quad \frac{c_a \gamma_a}{c \gamma} = K \quad (16.1)$$

$$\text{или} \quad c_a = K \frac{\gamma}{\gamma_a} c, \quad (16.2)$$

где  $K$  - константа равновесия, не зависящая от концентрации и постоянная при постоянной температуре.

Это уравнение связывает концентрацию адсорбированного вещества в адсорбционном слое с его концентрацией в объемной газовой фазе при постоянной температуре и является поэтому уравнением изотермы адсорбции.

При невысоких концентрациях в газовой фазе  $\gamma \approx 1$  и

$$c_a = K \frac{c}{\gamma_a}. \quad (16.3)$$

Что касается адсорбционного слоя, то  $\gamma_a \approx 1$  только при малых значениях  $c_a$ . В этом случае концентрация в поверхностном слое прямо пропорциональна концентрации газа в объеме

$$c_a = Kc \quad (16.4)$$

Для идеальных газов  $c = \frac{p}{RT}$ , поэтому

$$c_a = \frac{K}{RT} p. \quad (16.5)$$

Полное количество адсорбата, приходящееся на 1 г адсорбента, обозначим  $a$ . Тогда

$$a = v_a \cdot c_a = S \cdot l \cdot c_a, \quad (16.6)$$

где  $v_a$  - удельный объем,  $S$  - удельная поверхность,  $l$  - толщина слоя,  $a$  выражается числом молей адсорбата на 1 г адсорбента.

При постоянной температуре  $v_a = \text{const}$ , а следовательно

$$a = \frac{v_a K}{RT} p$$

или

$$a = K' p, \quad (16.7)$$

где

$$K' = \frac{v_a K}{RT}.$$

Таким образом, при малых давлениях газа величина адсорбции  $a$  пропорциональна давлению адсорбата в газовой фазе.

Уравнение (16.7) называется уравнением Генри, а его константа — константой Генри.

### 16.3. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

Уравнение Ленгмюра охватывает более широкий диапазон давлений. Чтобы вывести это уравнение, примем следующие ограничения:

1. На поверхности адсорбента число мест ограничено. Это предполагает, что молекулы адсорбируются только на свободных местах поверхности адсорбента.

2. Должна осуществляться локализованная адсорбция в отличие от нелокализованной, когда молекулы адсорбата могут свободно перемещаться вдоль поверхности адсорбента.

3. Должно отсутствовать взаимодействие между молекулами адсорбата.

Введем некоторые обозначения.

$\alpha = \frac{a}{S}$  - количество молекул адсорбата на единице по-

верхности ( $a$  - величина адсорбции);

$\alpha_m$  - максимальное количество молекул адсорбата на единице поверхности;

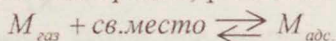
$\Theta$  - степень заполнения поверхности данным адсорбатом.

$$\Theta = \frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{a}{a_m},$$



где  $a_m$  и  $\alpha_m$  - адсорбция и поверхностная концентрация, соответствующие плотному заполнению поверхности мономолекулярным слоем данного адсорбата.

Рассмотрим химическую или квазихимическую (для локализованной физической адсорбции) реакцию:



Константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{\alpha}{p\alpha_0} = \frac{\Theta}{p\Theta_0}, \quad (16.8)$$

где  $\alpha_0$  и  $\Theta_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha_m}$  - поверхностная концентрация свободных мест и заполнение ими поверхности соответственно (предполагается, что каждое свободное место может образовать один адсорбционный комплекс).

Так как сумма занятых и свободных мест на поверхности адсорбента равна общему числу мест на поверхности, то

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_m \quad (16.9)$$

$$\text{или} \quad \Theta + \Theta_0 = 1. \quad (16.10)$$

Из выражений (16.9) и (16.10) найдем  $\alpha_0$  и  $\Theta_0$  и подставим эти значения в выражение (16.8)

$$K = \frac{\alpha}{p(\alpha_m - \alpha)} = \frac{\Theta}{p(1 - \Theta)},$$

$$\text{откуда} \quad \Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (16.11)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_m Kp}{1 + Kp} \quad (16.12)$$

или, переходя к  $a$  - адсорбции, получим

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (16.13)$$

Формулы (16.11, 16.12, 16.13) выражают уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Графически изотерма адсорбции имеет вид, показанный на рис.16.2.

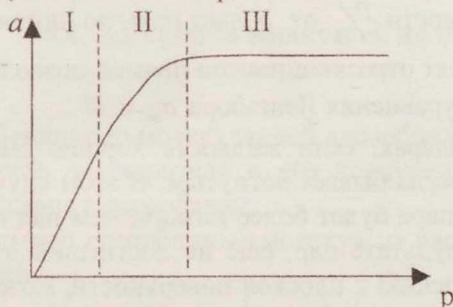


Рис. 16.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра

При малых давлениях  $Kp \ll 1$  и  $\Theta \approx Kp$ ;  $\alpha \approx \alpha_m Kp$ ;  $a = \alpha_m Kp$ , т.е. величина заполнения поверхности или адсорбция пропорциональны давлению газа. Следовательно, справедливо уравнение Генри. На графике в I области наблюдается линейная зависимость адсорбции от давления.

Если же давление очень велико, то  $Kp \gg 1$ , и в знаменателе в выражениях (16.11 – 16.13) единицей можно пренебречь.

При этом

$$\Theta \rightarrow 1; \alpha \rightarrow \alpha_m; a \rightarrow a_m, \quad (16.14)$$

т.е. при достижении высоких давлений газа наступает насыщение поверхности адсорбента мономолекулярным слоем адсорбата (участок III на изотерме адсорбции).

Область промежуточных давлений (на рис. 16.2 область II) хорошо описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$a = \kappa p^{1/n}, \quad (16.15)$$

где  $a$  - количество адсорбируемого газа;  $p$  - давление газа при достижении равновесия;  $\kappa$  и  $n$  - эмпирические параметры, постоянные для данных адсорбента и газа при данной температуре.

Уравнение Ленгмюра можно привести к линейному виду:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} p .$$

График зависимости  $\frac{p}{a}$  от  $p$  дает прямую линию. Отсекаемый на оси ординат отрезок и наклон прямой позволяют определить константы уравнения Ленгмюра  $a_m$  и  $K$ .

В узких капиллярах, если жидкость хорошо смачивает стенки, мениск её всегда бывает вогнутым. В этом случае давление насыщенного пара будет более низким, чем над плоской поверхностью. В результате пар, ещё не достигший давления насыщения по отношению к плоской поверхности, может быть уже насыщенным и даже пересыщенным по отношению к жидкой фазе, находящейся в тонких капиллярах, и конденсируется в них, постепенно их заполняя. Этот процесс называется *капиллярной конденсацией*. В этом случае изотерма адсорбции при приближении к давлению насыщенного пара ( $p_{нас.}$ ) обнаруживает изгиб вверх (рис.16.3).

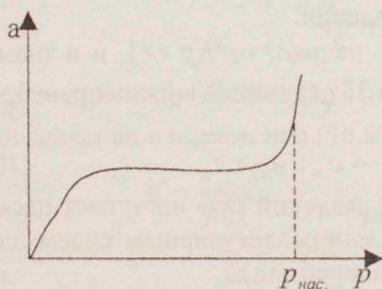


Рис. 16.3. Влияние капиллярной конденсации на вид изотермы адсорбции

Многие природные и искусственные материалы (почвы, известняки, уголь и др.) обладают сильно развитой системой капилляров и пор; в них способны конденсироваться пары воды



и других жидкостей, не являющихся насыщенными по отношению к обычной плоской поверхности.

#### 16.4. Адсорбция жидкостей на поверхности твердых тел

Особенностью молекулярной адсорбции из раствора является наличие растворителя и его конкурентная адсорбция и взаимодействие с адсорбатом.

Удельную адсорбцию  $a$  молекул из раствора определяют по уравнению

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (16.16)$$

где  $c_0$  и  $c$  - концентрация адсорбата в растворе до и после адсорбции;  $V$  - объем раствора;  $m$  - масса адсорбента.

Адсорбция из раствора зависит от тех же факторов, что и адсорбция из газовой фазы, за исключением дополнительного влияния растворителя. Молекулы растворенного вещества могут взаимодействовать как с молекулами растворителя, так и с частицами на поверхности адсорбента. Поэтому адсорбция зависит от соотношения сил этих взаимодействий, а также сил взаимодействия растворителя с адсорбентом.

П.А. Ребиндер (Россия) предложил правило выравнивания полярностей, согласно которому на полярных адсорбентах лучше всего адсорбируются полярные адсорбаты из неполярных растворителей, а на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

#### 16.5. Влияние температуры на адсорбцию

При адсорбции обычно теплота выделяется, т.е.  $Q_V > 0$ , следовательно,  $\Delta U < 0$ , т.е.  $Q_V = -\Delta U$ .

Константа адсорбционного равновесия  $K$ , так же как и константы равновесий различных реакций в газах или раство-

рах, связана со стандартным изменением изохорного потенциала уравнением

$$\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K. \quad (16.17)$$

Потенцируя это уравнение, получаем

$$K = e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-\Delta U^0/RT} = g e^{-\Delta U^0/RT} = g e^{Q_v/RT}, \quad (16.18)$$

где  $g$  - так называемый *энтропийный множитель*.

Из уравнения (16.18) следует, что возрастание теплоты адсорбции  $Q_v$ , т.е. увеличение адсорбционных сил, увеличивает константу адсорбционного равновесия, а следовательно, и начальный подъём изотермы адсорбции. Повышение температуры действует в обратном направлении, увеличивая кинетическую энергию молекул и облегчая десорбцию. (Десорбция – это процесс, обратный адсорбции).

## ГЛАВА 17. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Свободная поверхностная энергия  $F$  равна произведению поверхности  $S$  на поверхностное натяжение  $\sigma$  :

$$F = S \cdot \sigma. \quad (17.1)$$

*Поверхностным натяжением называется величина энергии, необходимая для увеличения поверхности раздела фаз на  $1 \text{ м}^2$  и измеряемая в дж/м<sup>2</sup>.*

Из соотношения (17.1) видно, что свободная энергия может быть уменьшена не только за счет уменьшения поверхности  $S$ , но и за счет понижения поверхностного натяжения  $\sigma$ ; соответственно  $F$  может быть увеличена за счет увеличения  $\sigma$ , что достигается в растворах изменением их состава.

Если в растворе содержится вещество, перенос которого в поверхностный слой требует меньше энергии, чем перенос в поверхностный слой молекул растворителя, то будет происходить накопление этого вещества в поверхностном слое, т.е. *адсорбция*, и концентрация растворенного вещества в поверхно-

стом слое станет больше, чем в слое такой же толщины в объёме раствора.

Если в растворе содержится вещество, перенос которого в поверхностный слой требует больше энергии, чем перенос молекул растворителя, то будет происходить уменьшение концентрации этого вещества в поверхностном слое.

Количественное соотношение между адсорбцией  $\Gamma$  растворенного вещества (в моль/м<sup>2</sup>) и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора определяется уравнением Гиббса (1878):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T. \quad (17.2)$$

Из уравнения (17.2) следует, что направление процесса - концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объём жидкой фазы - определяется знаком производной  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$ . Значение  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T < 0$  соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ( $\Gamma > 0$  - положительная адсорбция), а  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T > 0$  - уменьшению концентрации вещества в поверхностном слое ( $\Gamma < 0$  - отрицательная адсорбция). Величину  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$  называют *поверхностной активностью*.

На рис. 17.1 представлены три возможных случая изменения поверхностного натяжения с ростом концентрации. Все три графика начинаются в одной точке, которая соответствует поверхностному натяжению чистого растворителя (в данном случае - воды).

Вещества типа 1 снижают поверхностное натяжение растворителя. Вещества типа 2 не влияют на поверхностное натяжение, а вещества типа 3 - его слегка повышают.



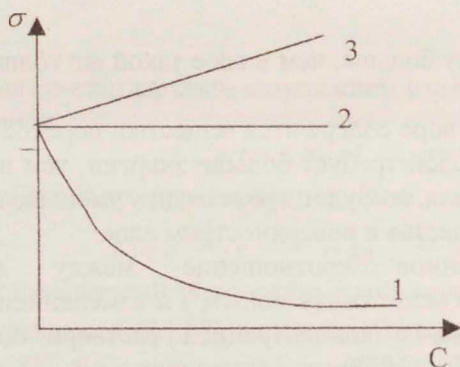


Рис. 17.1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов

Вещества, добавление которых к растворителю снижает поверхностное натяжение, называют *поверхностно-активными веществами*. Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение или не влияющие на него, называются *поверхностно-инактивными веществами*.

К поверхностно-инактивным веществам относятся неорганические электролиты – кислоты, щелочи и соли. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это некоторые органические соединения, содержащие полярные группы (спирты, жирные кислоты, амины, мыла и др.).

Изменение поверхностного натяжения под действием ПАВ влияет на смачиваемость твердых тел жидкостью. Этот эффект используется в технике. Например, для очистки тканей (стирка, чистка) или металлов от жировых загрязнений применяют ПАВ, при адсорбции которых на границе раздела фаз вода – жир, вода – твердое тело (волокна или металл) изменяется поверхностное натяжение воды, что приводит к переходу жира в виде капель в водную среду.

Применение ПАВ позволяет разделять пустую породу и руду при флотации руд, ускоряет механическую обработку металлов, бурение горных пород и. т. д.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное учебное пособие является кратким курсом физической химии, адаптированным для подготовки специалистов направления «Безопасность жизнедеятельности». В нем изложены пять разделов, имеющих непосредственную связь со спецкурсами, изучаемыми на старших курсах.

Поскольку в настоящее время практически нет учебников по физической химии, а если и имеются, то они предназначены для химических специальностей, поэтому данное пособие восполняет пробел в учебной литературе для будущих специалистов вышеуказанного направления. Оно поможет им при изучении лекционного материала, подготовке к лабораторным и практическим занятиям, а также при подготовке к контрольным работам.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2003. 527 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. 776 с.
3. Краткий курс физической химии /Под ред. С.М. Кондратьева – М.: Высш. шк., 1978. 312 с.
4. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия.- М.: Высш. шк., 1988. 400 с.
5. Курс физической химии /Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия, 1970. Т.1 502 с.; и 1973. Т.2, 623 с.
6. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. 464 с.
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. 583 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. 231 с.
9. Кудряшов И. В., Каретников Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. 527 с.
10. Эмануэль М. Н., Заиков Г. И., Крицман В. А. Цепные реакции. Исторический аспект. – М.: Наука, 1989. 335 с.

# О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение .....	3
РАЗДЕЛ I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА .	
Глава 1. Первый закон термодинамики .....	5
1.1. Основные термодинамические понятия и определения. ....	5
1.2. Первый закон термодинамики, формулировки и математические выражения. ....	7
1.2.1. Понятие об энергии, теплоте и работе. ....	7
1.2.2. Применение I закона термодинамики к круговым процессам. ....	8
1.2.3. Некруговые процессы. Внутренняя энергия. Энтальпия. ....	9
1.3. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от тем - пературы. ....	11
1.4. Применение I закона термодинамики к идеальным газам. ....	12
1.5. Применение I закона термодинамики к химическим процессам. Термохимия. ....	16
1.5.1. Закон Гесса. ....	17
1.5.2. Следствия из закона Гесса. ....	18
1.5.3. Зависимость теплоты химической реакции от температуры. Закон Кирхгоффа. ....	19
Глава 2. Второй закон термодинамики. ....	21
2.1. Понятие о равновесном и обратимом процес- сах. ....	21
2.2. Понятие о самопроизвольных процессах. ....	24
2.3. Формулировки II закона термодинамики. ....	24
2.4. Принцип работы тепловой и холодильной машины. ....	25
2.5. Цикл Карно. К.П.Д. и сумма приведенных теп- лот обратимого цикла Карно. ....	26
2.6. Сумма приведенных теплот произвольного цикла. Энтропия. ....	29
2.6.1. Объединенные математические выражения I и II законов термодинамики. ....	30

2.6.2. Зависимость энтропии от температуры, объёма и давления. . . . .	30
2.7. Энтропия идеального газа. . . . .	32
2.8. Энтропия необратимых процессов. Принцип возрастания энтропии. . . . .	34
2.9. Статистический характер II закона термодинамики. . . . .	36
2.10. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. . . . .	38
2.10.1. Условия равновесия при постоянных объёме и температуре. Свободная энергия Гельмгольца. . . . .	38
2.10.2. Условия равновесия при постоянных давлении и температуре. Свободная энергия Гиббса. . . . .	40
2.10.3. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры и объёма. . . . .	41
2.10.4. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры и давления. . . . .	42
Глава 3. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. . . . .	45
Глава 4. Химическое равновесие. . . . .	51
4.1. Химический потенциал. . . . .	51
4.2. Химический потенциал компонентов в смеси идеальных газов. . . . .	53
4.3. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа равновесия. . . . .	55
4.4. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях. . . . .	58
4.5. Уравнение изотермы и направление химических реакций. Стандартная энергия Гиббса реакции. . . . .	59
4.6. Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции от температуры. . . . .	61
4.7. Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста, Постулат Планка. . . . .	64



4.7.1. Абсолютные значения энтропии. ....	67
4.7.2. Расчет стандартного изменения Гиббса и константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин.....	67

## РАЗДЕЛ II. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Глава 5. Общие сведения о растворах. Теории растворов.....	69
Глава 6. Идеальные и разбавленные растворы.....	71
6.1 Давление паров компонентов над идеальным раствором.....	71
6.2. Химические потенциалы компонентов в идеальном и разбавленном растворах. ....	74
6.3. Растворы нелетучих веществ в жидкостях. . .	76
6.4. Растворимость газов в жидкостях. ....	80
6.5. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция. . . .	82
Глава 7. Реальные растворы произвольной концентрации. Активность.....	83
Глава 8. Состав пара над растворами. Законы Коновалова. ....	84

## РАЗДЕЛ III. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ.

Глава 9. Правило фаз Гиббса. ....	92
9.1. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам. ....	93
9.2. Двухкомпонентные металлические системы. .	94
9.2.1. Диаграмма плавкости простого эвтектического типа. ....	96
9.2.2. Сплавы с образованием интерметаллических соединений. ....	98
9.2.3. Сплавы с образованием твердых растворов. .	99
9.2.4. Диаграммы с химическими соединениями и твердыми растворами. ....	103
9.3. Системы из двух ограниченно растворимых	

жидкостей. ....	104
9.4. Количественные расчеты с помощью диаграмм плавкости. Правило рычага. ....	106
<b>РАЗДЕЛ IV. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. .</b>	
Глава 10. Основные положения и понятия. ....	108
10.1. Классификация химических реакций. ....	109
10.2. Законы формальной кинетики для реакций первого, второго и третьего порядков. ....	111
10.3. Определение порядка реакции. ....	114
10.4. Сложные реакции. ....	116
Глава 11. Зависимость скорости химических реакций от температуры. ....	118
11.1. Правило Вант-Гоффа. ....	118
11.2. Уравнение Аррениуса. ....	119
11.3. Определение энергии активации. ....	120
11.4. Теория активных столкновений. ....	122
11.5. Теория переходного состояния (активного промежуточного комплекса). ....	123
Глава 12. Кинетика гетерогенных реакций. ....	127
Глава 13. Каталитические реакции. ....	130
13.1. Особенности и классификация каталитических процессов. ....	130
13.2. Некоторые общие свойства катализаторов. .	131
13.3. Гомогенный катализ. ....	132
13.4. Гетерогенный катализ. ....	132
Глава 14. Цепные и фотохимические реакции. ....	133
14.1. Понятие о цепных реакциях. ....	133
14.2. Кинетические особенности цепных реакций	135
14.3. Механизм цепных реакций. ....	136
14.4. Кинетика разветвляющейся цепной химической реакции. ....	138
Глава 15. Фотохимические и радиационно-химические реакции. ....	142
15.1. Фотохимические реакции. ....	142
15.2. Радиационно-химические реакции. ....	148

РАЗДЕЛ V. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ....	153
Глава 16. Адсорбция. Адсорбция на границе твердое тело – газ и твердое тело – жидкость. ....	153
16.1. Типы адсорбционных взаимодействий. ....	155
16.2. Адсорбция газов на твердых поверхностях. Изотерма адсорбции Генри. ....	155
16.3. Уравнение изотермы Ленгмюра. ....	157
16.4. Адсорбция жидкостей на поверхности твердых тел. ....	161
16.5. Влияние температуры на адсорбцию. .	162
Глава 17. Поверхностные свойства растворов. Уравне- ние Гиббса. ....	162
Заключение. ....	166
Библиографический список . . . . .	167







Учебное издание

Горшунова Валентина Павловна

## КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор С.А. Образцова

Выпускающий редактор И.В. Медведева

Компьютерный набор В.И. Ермоленко

Подписано в печать 11.01.2005.

Формат 60х84/16. Бумага для множительных аппаратов.

Усл. печ. л. 10,9. Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 150 экз.

Зак. № 178.

Воронежский государственный технический университет  
394026 Воронеж, Московский просп., 14





159732-1

40p

05-42664



2005131986