



**Х. М. Ярошевская, А. Р. Гатауллин,
Ю. Г. Галяметдинов**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Х. М. Ярошевская, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2019

УДК 541.1(075)
ББК Г5я7
Я77

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:
д-р хим. наук, проф. Б. Н. Соломонов
д-р пед. наук, проф. С. И. Гильманишина*

Ярошевская Х. М.

Я77 Физическая химия : учебное пособие / Х. М. Ярошевская, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов; Минобрнауки России, Казан. нац. иссл. техн. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 192 с.

ISBN 978-5-7882-2735-1

Изложены краткие теоретические сведения по основам химической термодинамики, фазовых равновесий и растворов, химической кинетики, катализа и электрохимии.

Предназначено для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология», изучающих дисциплины «Физическая химия», «Дополнительные главы физической химии», «Физическая и коллоидная химия».

Подготовлено на кафедре физической и коллоидной химии.

**УДК 541.1(075)
ББК Г5я7**

ISBN 978-5-7882-2735-1

© Ярошевская Х. М., Гатауллин А. Р.,
Галяметдинов Ю. Г., 2019

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Физическая химия» относится к базовой части образовательной программы и формирует у студентов набор знаний, умений, навыков и компетенций, необходимых для выполнения научно-исследовательской, инновационной, производственной и проектно-технологической профессиональной деятельности.

Целями освоения дисциплины «Физическая химия» являются:

- а) формирование у студентов целостного представления о процессах и явлениях в живой и неживой природе;
- б) овладение основами физической химии для использования в профессиональной и познавательной деятельности;
- в) изучение и объяснение закономерностей, определяющих направленность химических процессов, скорость их протекания, влияние среды, а также условия получения максимального выхода продукта и получения новых материалов с необходимыми свойствами;
- г) овладение теоретическими и экспериментальными физико-химическими методами (термодинамическим, статистическим, кинетическим, физико-химическим анализом) для решения практических задач профессиональной направленности.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен знать: основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния, методы описания химических равновесий в растворах электролитов; начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; термодинамику растворов электролитов и электрохимических систем; основы формальной кинетики и кинетики сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа; новейшие открытия и достижения в области физической химии и перспективы их использования в химической технологии.

Студент, освоивший дисциплину, должен уметь: использовать знания, умения и навыки в области физической химии для интерпретации, моделирования и прогноза физико-химических свойств широкого круга материалов, а также процессов их получения, включая объекты, полученные самостоятельно в рамках научно-исследовательской деятельности; обобщать и обрабатывать экспериментальную информацию.

Обучающийся, освоивший данную дисциплину, должен владеть: навыками вычисления тепловых эффектов химических реакций при заданной температуре в условиях постоянства давления или объема; навыками вычисления констант равновесия химических реакций при заданной температуре; навыками расчета давления насыщенного пара над индивидуальным веществом, состава сосуществующих фаз в двухкомпонентных системах; методами определения констант скоростей реакций различных порядков по результатам эксперимента.

Учебное пособие подготовлено на основании многолетнего опыта преподавания дисциплин «Физическая химия», «Дополнительные главы физической химии» на кафедре «Физическая и коллоидная химия» ФГБОУ ВО «КНИТУ». Актуальность подготовки данного издания была обоснована необходимостью разработки учебного материала по основным разделам физической химии в краткой, но доступной для обучающихся форме.

Содержание учебного пособия по физической химии изложено в соответствии с примерной программой курса «Физическая химия» и позволяет выделить основополагающие сведения по всем его разделам, дает возможность в сжатой и доступной форме воспринять учебный материал, определяет взаимосвязь между различными разделами дисциплины.

Подача материала в форме четко структурированного учебного пособия позволяет студентам более эффективно подготовиться к коллоквиумам и практическим занятиям, а также организовать самостоятельную работу и решать контрольные задания.

В контексте активно развивающегося дистанционного обучения учебное пособие приобретает особую актуальность ввиду компактности и лаконичности изложения материала, предусматривающих возможность его представления на электронных носителях.



Глава 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

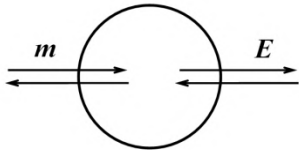
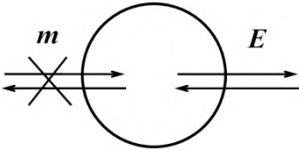
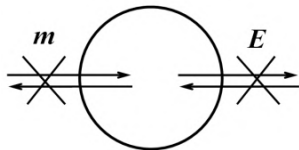
1.1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система (или просто *система*) – тело или группа тел, которые не взаимодействуют друг с другом, и реально или мысленно отделены от внешней *окружающей среды*.

В табл. 1.1 приведена классификация термодинамических систем.

Таблица 1.1

Классификация термодинамических систем

Термодинамическая система	Характеристика	Иллюстрация
Открытая	обменивается с окружающей средой энергией и веществом	
Закрытая	обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом	
Изолированная	не обменивается с окружающей средой энергией и веществом	

Систему характеризует *состояние*. Количественно состояние характеризуется *термодинамическими переменными*. Термодинамические переменные разделяют на *параметры* (независимые переменные) и *функции*.

Термодинамические параметры – это характеристики системы, такие как масса, плотность, концентрация, температура, давление и др.



Параметры системы разделяют на экстенсивные (объемные, емкостные) и интенсивные. *Экстенсивные параметры* зависят от размера, массы системы (масса, объем, теплоемкость системы). *Интенсивные параметры* не зависят от размера и массы системы, определяется специфической природой системы (давление, температура и др.).

Термодинамический процесс (или просто *процесс*) – *переход* системы из одного состояния в другое вследствие изменения одного из параметров. Процесс характеризуется *изменением* параметров. Сами параметры отрицательными величинами быть не могут, а их изменение может быть и положительным, и отрицательным, и нулевым.

Термодинамические функции – не измеряемые опытным путем величины, используемые для характеристики термодинамических систем и величин, значения которых можно вычислить через термодинамические параметры.

Функция состояния – функция, *изменение* (Δ) которой не зависит от пути протекания процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Для функции состояния (x) бесконечно малое изменение этой функции записывается как полный дифференциал (dx).

Функция процесса – функция, *изменение* которой (δ) зависит от пути процесса.

Внутренняя энергия (U) – энергия частиц, атомов, связей и т. д., то есть все виды энергии без потенциальной и кинетической энергии тела как целого.

Теплота (Q) – форма передачи энергии за счет хаотического движения частиц.

Работа (A) – форма передачи энергии в результате согласованного и направленного движения частиц.

Теплота и работа – это формы передачи энергии, поэтому они выражаются в единицах энергии (Дж).

Внутренняя энергия является *функцией состояния*, а теплота и работа – *функциями процесса*.



1.2. Первый закон термодинамики

Формулировки:

В изолированной системе сумма энергий есть величина постоянная.

При всевозможных взаимных превращениях различных видов энергии переход одного вида энергии в другой совершается в строго эквивалентных количествах.

Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.

Невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. машина, совершающая работу без соответствующей затраты энергии.

Теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и работу системы против внешних сил.

Математическое выражение первого закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A,$$

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

Символ δ был использован для обозначения бесконечно малых изменений теплоты Q и работы A , зависящих от пути протекания процесса.

1.3. Термохимия

Термохимия – наука о тепловых эффектах физических и химических процессов.



Тепловой эффект – максимально возможное количество тепла, которое поглощается или выделяется в ходе химической реакции без изменения температуры реагирующих веществ.

Рассмотрим математическое выражение первого закона термодинамики для различных условий.

Примем, что единственным видом работы является работа расширения, т. е.

$$A = P\Delta V, \delta A = PdV.$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V, \delta Q = dU + PdV.$$

1. Для изохорного процесса ($V = const$):

$$\Delta V = 0; dV = 0; Q_V = \Delta U; \delta Q_V = dU.$$

2. Для изобарного процесса ($P = const$):

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V;$$

$$\delta Q_P = dU + PdV;$$

ВВОДИМ

$$H = U + PV,$$

где H – энтальпия.

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP.$$

Следовательно, при $P = const, VdP = 0, dH = dU + PdV$. Тогда $\delta Q_P = dH, Q_P = \Delta H$.

Теплота изохорного процесса равна изменению внутренней энергии ΔU . Теплота изобарного процесса равна изменению энтальпии ΔH . А так как внутренняя энергия и энтальпия – это функции состояния, то в этих условиях теплота приобретает свойства функции состояния:

$$Q_V = \Delta U,$$

$$Q_P = \Delta H.$$



Закон Гесса: *теплота изобарного или изохорного процесса не зависит от пути протекания процесса, а определяется только начальными и конечными состояниями системы.*

Связь изохорного и изобарного тепловых эффектов:

$$H = U + PV,$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

$$Q_P = Q_V + P\Delta V.$$

Соотношение между теплотой изобарного и изохорного процессов определяет знак ΔV :

1. Если $\Delta V > 0$, то $\Delta H > \Delta U$.

2. Если $\Delta V < 0$, то $\Delta H < \Delta U$.

3. Если $\Delta V = 0$, то $\Delta H = \Delta U$.

Разница между Q_P и Q_V наблюдается в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества. Если реакция протекает в конденсированных фазах (твердых или жидких), $Q_P = Q_V$.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

$$PV = nRT,$$

следовательно,

$$P\Delta V = \Delta nRT.$$

Тогда

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ.

1.3.1. Расчет тепловых эффектов химических реакций

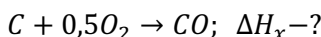
Все методы расчета основаны на том, что тепловой эффект реакции при стандартных условиях не зависит от пути протекания процесса.



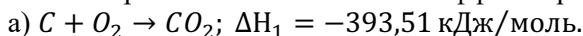
1. Расчет по термохимическим уравнениям

Чтобы получить искомым тепловой эффект, нужно из уравнений с известным тепловым эффектом получить уравнение, тепловой эффект которого нужно узнать. Затем все действия, которые произвели с химическими уравнениями, нужно произвести с их тепловыми эффектами.

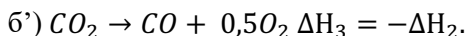
Допустим, необходимо узнать тепловой эффект получения оксида углерода (II):



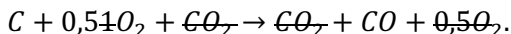
В то же время известны тепловые эффекты реакций:



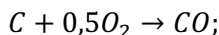
Следствие из закона Гесса: *тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.* Преобразуем реакцию (б):



Сложим уравнения (а) и (б'):



Получим:

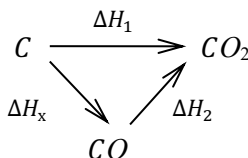


$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2;$$

$$\Delta H_x = -393,51 - (-282,98) = -110,53 \text{ кДж/моль.}$$

2. Расчет по методу термохимических схем

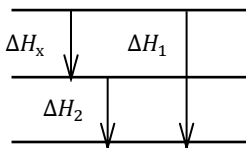
1 вариант:



$$\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2;$$

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

2 вариант:



$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

3. Расчет по табличным данным

Теплота образования (ΔH_f^0) – это тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Теплота образования простых веществ равна нулю.

Простое вещество – это вещество, которое состоит из атомов одного химического элемента.

Стандартные условия – это условия при температуре $T = 298,15$ К и давлении $P = 1$ атм (101325 Па).

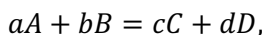
Обозначение теплоты образования – $\Delta H_{f,298}^0$ или $\Delta_f H_{298}^0$, где верхним индексом «⁰» обозначают величины, относящиеся к стандартному состоянию; индекс «*f*» – formation – образование. Следствие из закона Гесса: *тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.*

В общем виде можно записать:

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{прод}} v_i \Delta_f H_i^0 - \sum_{\text{исх}} v_j \Delta_f H_j^0,$$

где v_i и v_j – число молей i -го продукта и j -го исходного вещества, соответственно; индекс r (reaction) – реакция.

Для реакции



$$\Delta_r H^0 = d\Delta_f H_D^0 + c\Delta_f H_C^0 - (a\Delta_f H_A^0 + b\Delta_f H_B^0).$$



Теплота сгорания – это тепловой эффект реакции сгорания *одного моля* данного вещества *до высших окислов при стандартных условиях*. Стандартная теплота сгорания обозначается индексом *c* от *combustion* – сгорание: $\Delta H_{c,298}^0$ или $\Delta_c H_{298}^0$.

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

Энергия связи – это энергия, выделяющаяся при образовании химической связи между двумя свободными атомами, взятыми в газообразном состоянии при стандартном условии, которые бесконечно удалены друг от друга и находятся в состоянии покоя.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энергий связей конечных продуктов и начальных веществ, взятых с соответствующими коэффициентами (в этом случае необходимо чтобы все вещества находились в газообразном состоянии).

1.3.2. Теплоемкость

Теплоемкость – отношение количества теплоты, подведенной к системе, к повышению температуры, которое при этом происходит.

Теплоемкость изменяется с ростом температуры, поэтому различают истинную и среднюю теплоемкости.

Истинная теплоемкость C – отношение *бесконечно малого* количества теплоты, подведенной к системе, к бесконечно малому повышению температуры, которое при этом происходит:

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

Истинная теплоемкость C – это величина, к которой стремится значение средней теплоемкости при стремлении температурного интервала ΔT к нулю:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C}.$$

Истинная и средняя теплоемкость связаны между собой.



Средняя теплоемкость \bar{C} – отношение количества теплоты, подведенной к системе, на вызванное этой теплотой изменение температуры ΔT в интервале от T_1 до T_2 .

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}.$$

Средняя теплоемкость численно равна высоте прямоугольника, площадь которого равна площади криволинейной трапеции (рис. 1.1).

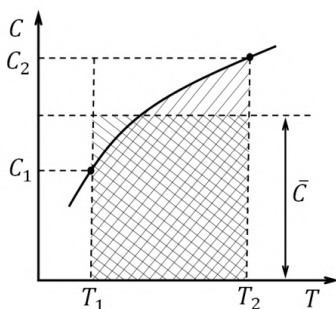


Рис. 1.1. Связь средней и истинной теплоемкости

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \rightarrow \delta Q = C dT, \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT;$$

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

Удельная теплоемкость – теплоемкость одного килограмма вещества, Дж/(К·кг).

Молярная (молярная) теплоемкость – теплоемкость одного моля вещества, Дж/(К·моль).



Теплоемкость зависит от условий, при которых протекает нагревание. В общем виде теплоемкость – *функция процесса*, но теплоемкость изобарного или изохорного процесса есть *функция состояния*.

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

Для идеального газа C_P и C_V связаны между собой по формуле Майера:

$$C_P - C_V = R.$$

Рассмотрим зависимость теплоемкости от температуры. Для идеальных газов теплоемкость не зависит от температуры:

– для одноатомных газов $C_V = 3/2R$,

– двухатомных газов $C_V = 5/2R$.

Для реальных газов:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \dots \text{ (для органических веществ);}$$

$$C_P = a + bT + c'T^{-2} + \dots \text{ (для неорганических веществ),}$$

где a, b, c, c', \dots – соответствующие коэффициенты (справочные данные).

1.3.3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа

Для изобарного процесса:

$$P = \text{const} \rightarrow \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0,$$

Для изохорного процесса:

$$V = \text{const} \rightarrow \frac{d\Delta_r U^0}{dT} = \Delta_r C_V^0,$$



Следовательно,

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

Закон Кирхгофа: температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.

Из этого следует, что изменение теплового эффекта химической реакции с ростом температуры зависит от того, как изменяется теплоемкость смеси участников реакции по ходу процесса. Для реакции, протекающей при $P = \text{const}$:

$$aA + bB = cC + dD.$$
$$\Delta_r H^0 = d\Delta_f H_D^0 + c\Delta_f H_C^0 - (a\Delta_f H_A^0 + b\Delta_f H_B^0).$$

$$\Delta_r C_P^0 = dC_{P,D} + cC_{P,C} - (aC_{P,A} + bC_{P,B}) = \sum_{i,\text{прод}} \nu_i C_{P_i} - \sum_{j,\text{исх}} \nu_j C_{P_j}.$$

Уравнение Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0,$$

где

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT}$$

температурный коэффициент теплового эффекта реакции; он показывает, на сколько изменится тепловой эффект при повышении температуры на один градус.

Анализ уравнения Кирхгофа (рис. 1.2):

- 1) если $\Delta_r C_P^0 > 0$, то $d\Delta_r H^0/dT > 0$, т. е. зависимость возрастающая, с повышением температуры тепловой эффект увеличивается;
- 2) если $\Delta_r C_P^0 < 0$, то $d\Delta_r H^0/dT < 0$, т. е. зависимость убывающая, с повышением температуры тепловой эффект уменьшается;
- 3) если $\Delta_r C_P^0 = 0$, то $d\Delta_r H^0/dT = 0$, тепловой эффект не зависит от температуры.



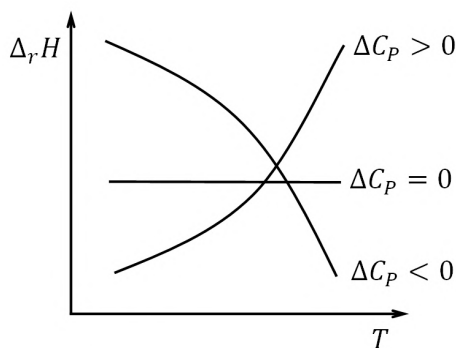


Рис. 1.2. Изменение теплового эффекта химической реакции с ростом температуры

4) Зависимость $\Delta_r H = f(T)$ может иметь экстремум в точке, где теплоемкости продуктов и исходных веществ равны (рис. 1.3).

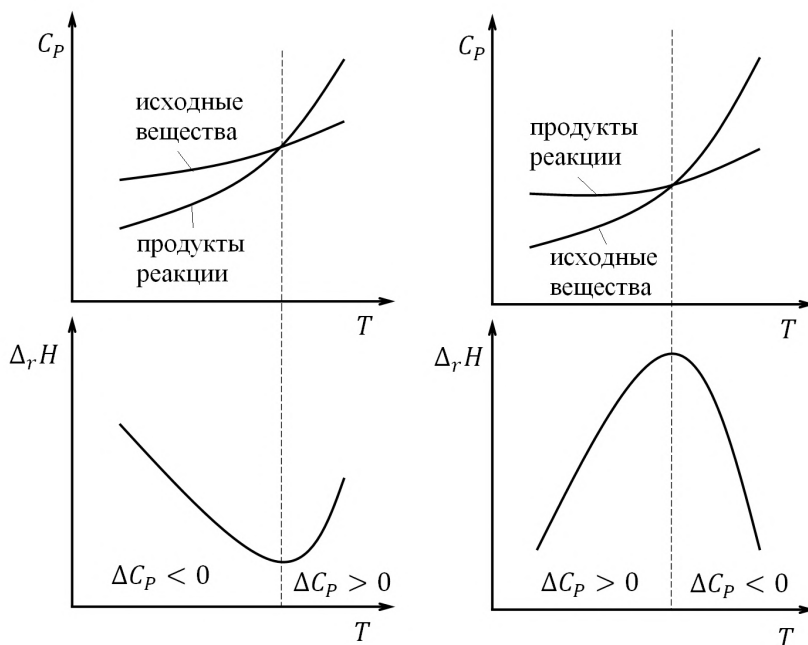


Рис. 1.3. Экстремум на кривой зависимости теплового эффекта от температуры



1.3.4. Расчет тепловых эффектов при заданных температурах. Интегрирование уравнения Кирхгофа

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

где T_2 – температура, при которой необходимо определить тепловой эффект; T_1 – температура, при которой тепловой эффект известен или его можно рассчитать по стандартным значениям:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

Существует два метода расчета:

а) *Приближенный расчет* применяется, если изменение температуры невелико, и зависимость теплоемкости от температуры можно пренебречь. Принимается, что теплоемкость *не зависит* от температуры ($C_p = \text{const}$):

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1);$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

б) *Точный расчет* основан на том, что ΔC_p *зависит* от температуры:

$$\Delta C_p = f(T);$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots; \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2;$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + \dots; \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}.$$



Для органических веществ:

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} \frac{d\Delta H}{dT} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2.$$

Разносим переменные:

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT,$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

Для определения зависимости теплового эффекта от температуры берется неопределенный интеграл:

$$\int d\Delta H = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT,$$

$$\Delta H = \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 + const.$$

Для неорганических веществ:

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} \frac{d\Delta H}{dT} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}.$$

Разносим переменные:

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT,$$



$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

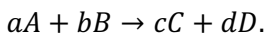
Для определения зависимости теплового эффекта от температуры берется неопределенный интеграл:

$$\int d\Delta H = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2})dT,$$

$$\Delta H = \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c'}{T} + const.$$

Алгоритм расчета теплового эффекта реакции при заданной температуре.

Рассчитаем тепловой эффект при заданной температуре для реакции



1. Составляем таблицу, в которую входят стандартные величины (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Стандартные величины

Вещества	ΔH_f^0 , кДж/ моль	a , Дж/ (моль·К)	b , Дж/ (моль·К)	c , Дж/ (моль·К)	c' , Дж/ (моль·К)	C , Дж/ (моль·К)
A						
B						
C						
D						

2. Рассчитываем тепловой эффект при стандартной температуре:

$$\Delta H_{298}^0 = c\Delta H_{f(C)}^0 + d\Delta H_{f(D)}^0 - b\Delta H_{f(B)}^0 - a\Delta H_{f(A)}^0.$$

3. Анализируем уравнение Кирхгофа. Находим изменение теплоемкости веществ в ходе реакции:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p,$$



$$\Delta C_p^0 = dC_{p,D} + cC_{p,C} - (aC_{p,A} + bC_{p,B}).$$

4. Рассчитаем тепловой эффект по приближенному методу:

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

5. Рассчитываем тепловой эффект точным методом:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

1.4. Второй закон термодинамики

Процессы бывают *обратимыми* и *необратимыми*.

Обратимым называют процесс, в результате протекания которого систему можно вернуть в исходное состояние *без изменения окружающей среды*.

Необратимым называют процесс, в результате протекания которого систему нельзя вернуть в исходное состояние, *не произведя изменения в окружающей среде*.

Процессы разделяют на *самопроизвольные* и *несамопроизвольные*.

Самопроизвольные процессы – процессы, протекающие без подвода энергии извне. *Несамопроизвольные процессы* требуют для своего протекания затраты энергии.

Самопроизвольные процессы необратимы. Работа и теплота обратимого процесса всегда больше работы и теплоты необратимого процесса.

Формулировки второго закона термодинамики

Невозможен самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому.

Невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход тепла в работу.



Невозможен вечный двигатель второго рода – машина, которая периодически полностью превращает тепло в работу (без передачи части тепла теплоприемнику).

Из этого следует, что смысл второго закона термодинамики заключается в том, что система, на которую не оказывается внешнего воздействия, самопроизвольно переходит к одному вполне определенному состоянию, стремясь к минимуму энергии, к состоянию равновесия с окружающей средой. Второй закон термодинамики отвечает на три важнейших вопроса:

- 1) каковы условия протекания самопроизвольного процесса?
- 2) каково направление протекания процесса?
- 3) каков предел протекания процесса?

Существуют два метода определения условий протекания процесса:

1. *По факторам интенсивности.* Любой вид энергии можно представить как произведение двух факторов – факторов интенсивности и экстенсивности.

Например, $A = P \cdot \Delta V$, где P – фактор интенсивности, ΔV – фактор экстенсивности или емкости.

1) *Условие протекания* – различные значения факторов интенсивности.

2) *Направление процесса* – от состояния с большим фактором интенсивности к состоянию с меньшим фактором интенсивности.

3) *Предел протекания* – до выравнивания факторов интенсивности.

2. *По термодинамическим функциям* (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Термодинамические функции*

Функция	Условие	Направление
S – энтропия	Изолированная система	$\Delta S > 0$
G – энергия Гиббса	$P, T = \text{const}$	$\Delta G < 0$
F – энергия Гельмгольца	$V, T = \text{const}$	$\Delta F < 0$
H – энтальпия	$P, S = \text{const}$	$\Delta H < 0$
U – внутренняя энергия	$V, S = \text{const}$	$\Delta U < 0$

*Примечание. Данные термодинамические функции являются критериями направленности самопроизвольных процессов только в данных условиях.



1.4.1. Энтропия

Рассмотрим процесс, в результате которого система переходит одним путем из состояния 1 в состояние 2 с поглощением теплоты (рис. 1.4). Согласно первому закону термодинамики:

$$Q = \Delta U + A_1.$$

Предположим, что из состояния 2 можно вновь вернуться к первоначальному состоянию 1 другим путем посредством адиабатического процесса (без теплообмена). В этом случае

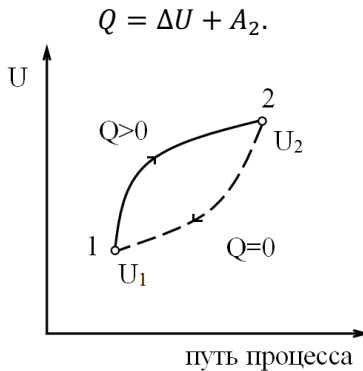


Рис. 1.4. К выводу принципа Каратеодори

Для кругового процесса получим

$$Q = A_1 + A_2.$$

Результатом кругового процесса является полное превращение поглощенной системой теплоты в работу, что противоречит второму закону термодинамики.

Принцип Каратеодори: *вблизи любого состояния термодинамической системы имеются такие состояния, которые недостижимы адиабатическим путем, т. е. без передачи теплоты.*



Из принципа Каратеодори вытекает утверждение о существовании новой функции состояния, называемую энтропией, которую нельзя привести к прежнему значению без передачи теплоты:

$$S = f(Q).$$

$$S = \frac{Q}{T}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Математическое выражение второго закона термодинамики:

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

Изменение энтропии в различных процессах представлено в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Изменение энтропии в различных процессах

Система	Процессы	
	необратимые	обратимые
Неизолированная	$dS > \frac{\delta Q}{T}$, так как $Q_{\text{обрат}} > Q_{\text{необрат}}$	$dS = \frac{\delta Q}{T}$ (для фазовых переходов)
Изолированная ($Q = 0$)	$dS > 0$	$dS = 0$

Свойства энтропии:

1. Энтропия является функцией состояния. Изменение энтропии равно разности энтропий конечного и начального состояний:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = S_2 - S_1.$$



2. Энтродия – экстенсивная (зависит от количества вещества), аддитивная функция, т. е. энтропия целого равна сумме энтропий частей:

$$S_{\text{целого}} = \sum S_{\text{частей}}.$$

Изменение энтропии в многостадийном процессе равно сумме изменений на каждой из стадий.

3. Энтропия является мерой беспорядка. Увеличение энтропии сопровождается ростом хаотичности в распределении частиц:

$$S_{\text{твёрдого тела}} < S_{\text{жидкости}} < S_{\text{газа}}.$$

4. При $T = 0 \text{ K}$ значение энтропии правильного кристалла чистого вещества равно нулю (постулат Планка).

При увеличении температуры рост энтропии происходит непрерывно до точки фазового перехода (плавления). Здесь энтропия увеличивается скачкообразно.

Энтропия – единственная из термодинамических функций, для которой *можно определить абсолютное значение*. Для всех остальных функций можно вычислить лишь их изменение в том или ином процессе.

Энтропия является критерием направленности самопроизвольных процессов в *изолированной* системе. Все самопроизвольные процессы в изолированной системе идут в сторону увеличения энтропии.

Энтропия зависит от различных параметров:

1. Зависимость энтропии от температуры:

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

Для изобарного процесса ($P = \text{const}$):

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}.$$

Проинтегрируем, считая, что C_p в данном интервале температур не зависит от температуры (приближенный расчет), тогда *изменение энтропии системы*:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Процесс

$$aA + bB = cC + dD.$$

$$\Delta S_{T_1} = cS_C + dS_D - aS_A - bS_B.$$

Найдем изменение энтропии реакции при заданной температуре:

$$d\Delta S = \frac{d\Delta H}{T} = \frac{\Delta C_p dT}{T}.$$

После интегрирования получим выражение для *изменения энтропии процесса (реакции)*:

$$\Delta S_{T_2} - \Delta S_{T_1} = \Delta C_p \ln(T_2/T_1).$$

Точный расчет предполагает зависимость теплоемкости от температуры $C = f(T)$:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + cT + \frac{c'}{T^3} \right) dT = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c'}{(-2)} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \end{aligned}$$

2. Зависимость энтропии от температуры и объема.

$$dS = \frac{dH}{T}, \quad dH = dU + PdV.$$

Так как $PV = RT$, получим

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{RT}{T} \frac{dV}{V}.$$



Так как $dU = C_V dT$, то

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdV}{V}.$$

Проинтегрируем:

$$\int dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V},$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изменение энтропии в процессе смешения. При $T = \text{const}$ смешиваем n_1 моль газа 1 и n_2 моль газа 2 (рис. 1.5). Газы идеальные, давление газов одинаково и равно P .

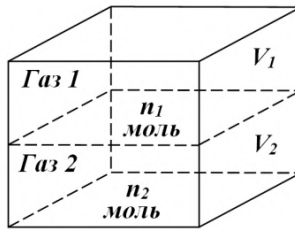


Рис. 1.5. Смешение газа 1 и газа 2

Смешение газов можно представить как процесс изотермического расширения каждого из газов до общего объема:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_{\text{конечн.}}}{V_{\text{начальн.}}},$$

$$V_{\text{конечн.}} = V_1 + V_2,$$

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_{\text{конечн.}}}{V_1} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1},$$



$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_{\text{конечн.}}}{V_2} = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Запишем выражение для изменения энтропии при смешении нескольких молей двух газов. Энтропия обладает свойством аддитивности, то есть энтропия целого равна сумме энтропий составляющих ее частей:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Так как $n \approx V$, где n – число моль,

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right).$$

Это выражение можно выразить через мольные доли (N):

$$\Delta S_{\text{смеси}} = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2),$$

где $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$; $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$.

1.4.2. Статистическое толкование второго закона термодинамики. Термодинамическая вероятность. Связь энтропии с термодинамической вероятностью

Термодинамическая вероятность (W) – число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. *W* выражается большими числами.

Молекулы отличаются друг от друга положением и запасом энергии. Положение точки в пространстве трех измерений определяется тремя координатами. Состояние молекулы характеризуется еще



значениями импульсов (произведение скорости на массу) по каждой из координат, т. е. шестью величинами. Эти величины формально можно рассматривать как «координаты» точки, находящейся в шестимерном «пространстве».

Пусть координаты молекул данной группы лежат в пределах:

– от x до $x+dx$;

– от y до $y+dy$;

– от z до $z+dz$;

а импульсы:

– от P_x до P_x+dP_x ;

– от P_y до P_y+dP_y ;

– от P_z до P_z+dP_z .

Все «пространство» разобьем на ячейки объемом $dx \cdot dy \cdot dz \cdot P_x \cdot P_y \cdot P_z$.

Шестимерное пространство координат и импульсов – *фазовое пространство*, а ячейки – *фазовые ячейки*. Число частиц в ячейках определяет *микросостояние*. Определение W заключается в подсчете числа *микросостояний*, соответствующих данному *макросостоянию*.

При рассмотрении молекул идеального газа пользуются статистикой Больцмана:

1) все положения молекул в фазовом пространстве равновероятны;

2) данное распределение молекул по фазовым ячейкам образует данное микросостояние;

3) перемещение молекул внутри одной фазовой ячейке не образует нового микросостояния;

4) перемещение молекул в двух и более фазовых ячейках дает новое микросостояние;

5) статистика Больцмана справедлива только для идеальных газов.

Поясним на примере. Термодинамическую вероятность рассчитываем по уравнению

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!},$$

где N – общее число молекул; $n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!$ – число молекул в соответствующих ячейках.

Система состоит из трех молекул a , b , c , находящихся в сосуде, мысленно разделенном на 3 фазовые ячейки:



1. Молекулы расположены в одной ячейке:

Номер ячейки	1	2	3
Одно микросостояние, соответствующее данному макросостоянию	$a \ b \ c$	—	—

$$W = \frac{3!}{3! \cdot 0! \cdot 0!} = 1.$$

2. Молекулы расположены в двух ячейках:

Номер ячейки	1	2	3
Три микросостояния, соответствующие данному макросостоянию	$a \ b$	c	—
	$a \ c$	b	—
	$b \ c$	a	—

$$W = \frac{3!}{2! \cdot 1! \cdot 0!} = 3.$$

3. Молекулы равномерно распределены в трех ячейках:

Номер ячейки	1	2	3
Шесть микросостояний, соответствующих данному макросостоянию	a	b	c
	a	c	b
	b	c	a
	b	a	c
	c	b	a
	c	a	b

Имеется одно макросостояние, которому соответствуют шесть микросостояний. Вероятность равномерного распределения молекул наибольшая:

$$W = \frac{3!}{1! \cdot 1! \cdot 1!} = 6.$$

Энтропия и вероятность. Фундаментальный принцип Больцмана: *энтропия системы есть функция вероятности ее состояния:*

$$S = f(W).$$



Энтропия обладает свойством *аддитивности*:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots,$$

а термодинамическая вероятность – свойством *мультипликативности*:

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot \dots$$

Тогда

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 + S_3 + \dots = f(W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot \dots) = \\ &= f(W_1) + f(W_2) + f(W_3) + \dots \end{aligned}$$

Отсюда следует, что функция логарифмическая.

Уравнение Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где $k = \frac{R}{N_A}$ – постоянная Больцмана.

Расчет вероятности и энтропии. Для расчета факториала (!) используют приближенную формулу Стирлинга:

$$n! = e^{-n} \cdot n^n; \quad \sum n_i = N,$$

$$W = \frac{e^{-N} \cdot N^N}{e^{-\sum n_i} \prod n_i^{n_i}} = \frac{N^N}{\prod n_i^{n_i}},$$

$$S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln \frac{N^N}{\prod n_i^{n_i}}.$$

Формулировки законов термодинамики:

1. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.
2. Энтропия в изолированной системе постоянна.



Объединенный закон термодинамики:

$$dQ = dU + PdV - \text{I закон термодинамики,}$$

$$dQ = TdS - \text{II закон термодинамики.}$$

В выражение для I закона подставляем dQ из выражения для второго закона термодинамики:

$$TdS = dU + PdV.$$

$$dU = TdS - PdV - \text{для обратимых процессов;}$$

$$dU < TdS - PdV - \text{для необратимых процессов.}$$

Из уравнения $H = U + PV$ следует:

$$dH = dU + PdV + VdP;$$

$$dU + PdV = dH - VdP.$$

$$TdS = dH - VdP.$$

$$dH = TdS + VdP - \text{для обратимых процессов;}$$

$$dH < TdS + VdP - \text{для необратимых процессов.}$$

Объединенное уравнение I и II закона термодинамики:

$$dU - TdS + PdV \leq 0,$$

$$dH - TdS - VdP \leq 0.$$



1.4.3. Термодинамические функции. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца

Физический смысл энергий Гиббса и Гельмгольца представлен в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Физический смысл энергий Гиббса и Гельмгольца

1	2
<p>1) $V, T = \text{const}$ $dU - TdS + PdV \leq 0$ – есть полный дифференциал от функции $(U - TS)$. Следовательно, $d(U - TS) \leq 0$. Выражение в скобках есть функция состояния, равная F – энергии Гельмгольца, $dF \leq 0$</p>	<p>$\delta A \leq TdS - dU$, для обратимого процесса A – максимальна. Следовательно $\delta A_{\text{max}} = TdS - dU$, $\delta A_{\text{max}} = -dF, A_{\text{max}} = -\Delta F$ Максимальная работа процесса равна убыли энергии Гельмгольца. $dU = TdS + dF$, $\Delta U = T\Delta S + \Delta F$. $T\Delta S$ – энергия, связанная с теплотой (связанная энергия системы). ΔF – свободная энергия системы</p>
<p>2) $P, T = \text{const}$ $d(U - TS + PV) \leq 0$ U, S – функции состояния. P, T, V – параметры. Выражение в скобках есть функция состояния. $U - TS + PV = G$ – энергия Гиббса. $G = F + PV = H - TS$.</p>	<p>$\delta A_{\text{max}} \leq TdS - dU$. A – общая работа системы. A' – полезная работа, $P\Delta V$ – работа расширения. $\Delta A'_{\text{max}} = \Delta A_{\text{max}} - P\Delta V$, $\delta A'_{\text{max}} = -dG$. Максимально полезная работа процесса равна убыли энергии Гиббса</p>



1.4.4. Термодинамические функции как критерий направленности самопроизвольных процессов

Выразим полные дифференциалы функций (табл. 1.6):

$$G = U + PV - TS;$$

$$F = U - TS;$$

$$H = U + PV;$$

$$dU \leq TdS - PdV.$$

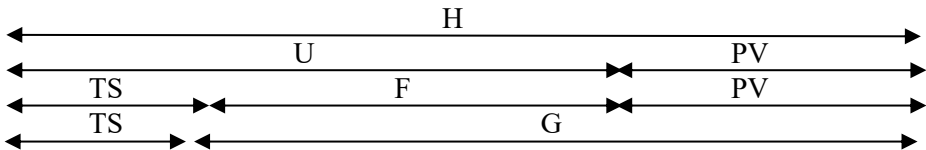
Таблица 1.6

Определение направленности самопроизвольных процессов по термодинамическим функциям

1	2
1) $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$; $dG \leq TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$.	$dG \leq VdP - SdT$, следовательно: $G = f(T, P)$. При $P, T = \text{const}$, $dG \leq 0$. Все самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения энергии Гиббса, при условии, что $P, T = \text{const}$.
2) $dF = dU - TdS - SdT$; $dF \leq TdS - PdV - TdS - SdT$.	$dF \leq -PdV - SdT$, следовательно: $F = f(T, V)$. При $T, V = \text{const}$, $dF \leq 0$. Все самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения энергии Гельмгольца при условии, что $T, V = \text{const}$.
3) $dH = dU + PdV + VdP$; $dH \leq TdS - PdV + PdV + VdP$	$dH \leq TdS + VdP$, следовательно: $H = f(S, P)$. При $S, P = \text{const}$, $dH \leq 0$. Все самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения энтальпии в изоэнтропных процессах ($P, S = \text{const}$).



4) $dU \leq TdS - PdV$	$U = f(S, V)$. При $S, V = \text{const}$, $dU \leq 0$. Все самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения внутренней энергии при условии, что $S, V = \text{const}$
------------------------	---



$$dE_{A,B} \leq 0$$

Всякая система самопроизвольно стремится к минимуму энергии. В условиях равновесия энергия минимальна и постоянна.

1.4.5. Характеристические функции

Характеристической называется функция, с помощью которой или ее частной производной можно в явном виде выразить параметр состояния системы:

$$G = f(T, P), F = f(T, V), H = f(S, P), U = f(S, V).$$

Выражаем полные дифференциалы функции через частные производные:

$$1) dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP, \quad dG = -SdT + VdP.$$

$$2) dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV, \quad dF = -SdT - PdV.$$

$$3) dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP, \quad dH = TdS + VdP.$$



$$4) dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad dU = TdS - PdV.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P.$$

При помощи данных термодинамических функций можно в явном виде выразить параметры состояния системы, значит, все они являются характеристическими функциями.

Расчет энергии Гиббса при различных температурах:

$$\frac{dG}{dT} = -S, dG = -SdT, \int_{T_1}^{T_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} -SdT, \text{ если } S = \text{const.}$$

$$\Delta G = -S \cdot (T_2 - T_1).$$

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \Delta S \cdot (T_2 - T_1).$$

Уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$G = H - TS, F = U - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Для системы

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$



Для процесса

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P,$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V.$$

1.5. Химический потенциал

Выразим полный дифференциал G через частные производные:

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

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

где $\left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_j} = \mu$ – химический потенциал.

Химический потенциал – это частная производная соответствующей термодинамической функции по числу молей данного компонента при условии постоянства соответствующих параметров состояния и числа молей всех остальных компонентов системы. Химический потенциал индивидуального вещества равен энергии Гиббса этого вещества.

При $P, T = \text{const}$

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i.$$

С помощью химического потенциала можно определить характеристики протекания самопроизвольного процесса:

- 1) условие: $\mu_1 \neq \mu_2$, пусть $\mu_1 > \mu_2$;
- 2) направление: $\mu_1 \rightarrow \mu_2$;
- 3) предел: $\mu_1 = \mu_2$.



Выражения для химического потенциала в различных системах.

1. Для идеальных газов:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T=const} = V, \frac{dG}{dP} = V.$$

Выразим объем через давление:

$$PV = RT,$$

следовательно,

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

$$\int dG = RT \int \frac{dP}{P},$$

$$G = RT \ln P + const.$$

Эта константа зависит только от температуры.

Для индивидуального вещества:

$$G_i = \mu_i,$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P,$$

где μ_0 – постоянная интегрирования, зависящая только от температуры;

P – давление газа; μ – химический потенциал данного газа.

2. Для реальных газов:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f,$$

где f – фугитивность (летучесть).

Фугитивность – это величина, подстановка которой в уравнение для идеальных газов делает уравнение применимым для реальных газов.

Фугитивность связана с давлением через коэффициент фугитивности γ :

$$f = \gamma P.$$



3. Для идеальных растворов:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C,$$

где C – концентрация раствора.

4. Для реальных растворов:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a,$$

где a – активность.

Активность – это величина, подстановка которой в уравнение для идеальных растворов делает уравнение применимым для реальных растворов.

Активность связана с концентрацией через коэффициент активности γ :

$$a = \gamma C.$$

1.6. Химическое равновесие

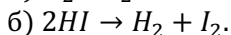
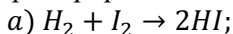
Химическое равновесие – это такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакции одинаковы.

Химическое равновесие – это термодинамическое равновесие в системе, между компонентами которой протекают химические реакции. При химическом равновесии концентрации реагентов и другие параметры системы не изменяются с течением времени.

Характеристики равновесного состояния:

1. Равновесие – состояние динамическое. При равновесии химические процессы не прекращаются – прямая и обратная реакции идут непрерывно.

2. Возможность подхода к равновесному состоянию с двух сторон. Пример: реакции синтеза и диссоциации йодида водорода:



Реакции (а) и (б) протекают до достижения концентрации HI – 78 % мас.



3. Концентрации веществ в момент равновесия называют *равновесными концентрациями*. Равновесные концентрации взаимосвязаны, изменение одной из них влечет за собой немедленное изменение всех остальных.

4. Равновесие имеет подвижный характер. Состояние равновесия бесконечно долго сохраняется при неизменности внешних условий. С изменением внешних условий оно смещается.

5. Состояние химического равновесия – устойчивое. При прекращении внешнего воздействия система возвращается в прежнее состояние.

6. Равновесное состояние в закрытой системе характеризуется неизменным и минимальным значением всех термодинамических функций:

$$\begin{aligned}dG &= 0, & d^2G &> 0. \\dF &= 0, & d^2F &> 0. \\dU &= 0, & d^2U &> 0. \\dH &= 0, & d^2H &> 0.\end{aligned}$$

Количественной характеристикой равновесия является *константа равновесия*.

1.6.1. Термодинамический вывод константы равновесия

В общем случае полный дифференциал функции Гиббса записывается как

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

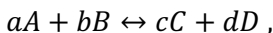
в изобарно-изотермической системе:

$$dG = \sum \mu_i dn_i,$$



где $\sum \mu_i dn_i$ – сумма химических потенциалов участников реакции, взятых с соответствующим знаком («+» – для продуктов, «-» – для исходных веществ) и с учетом стехиометрических коэффициентов.

К примеру, для реакции при $P, T = \text{const}$:



где все участники являются идеальными газами, можно записать

$$dG = \sum \mu_i dn_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B.$$

Химический потенциал газовой смеси выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i,$$

где μ_i^0 – химический потенциал чистого вещества.

Преобразуем:

$$\begin{aligned} \sum \mu_i dn_i &= c(\mu_C^0 + RT \ln P_C) + d(\mu_D^0 + RT \ln P_D) - \\ &- a(\mu_A^0 + RT \ln P_A) - b(\mu_B^0 + RT \ln P_B), \end{aligned}$$

$$\sum \mu_i dn_i = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

При химическом равновесии:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0.$$

$$\Delta G = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = 0.$$

В состоянии равновесия ($P = P_{\text{равн}}, \Delta G = 0$):

$$\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \left(- \frac{c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0}{RT} \right).$$



Правая часть уравнения зависит только от температуры, т. е. при $T = \text{const}$ есть величина *постоянная* и мы ее обозначаем как $\ln K_P$.

$$\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \ln K_P, \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \text{const} = K_P,$$

где K_P – константа химического равновесия, выраженная через давление; $K_P = f(T)$.

Существуют различные способы выражения K_P .

1. $PV = nRT$, отсюда

$$P = \frac{n}{V}RT = cRT.$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{c+d-a-b},$$

где $c + d - a - b = \Delta n$.

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}.$$

$$K_C = f(T).$$

2. $P_i = PN_i$,

где P_i – парциальное давление; P – общее давление системы; N_i – мольная доля компонента.

$$K_P = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} P^{\Delta n}, K_P = K_N P^{\Delta n}, K_N = f(T, P).$$

Внимание! Для гетерогенных реакций при расчете значения Δn учитывают только число моль газообразных веществ.

Закон действующих масс: отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции, взятых в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов, к аналогичному произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ есть величина постоянная при данной температуре.



Математическое выражение закона действующих масс:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, K_N = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}.$$

1.6.2. Определение направления процесса. Вывод и анализ изотермы Вант-Гоффа

Допустим, что в изобарно-изотермических условиях протекает реакция



При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i.$$

Химический потенциал компонента газовой смеси выражается уравнением

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P.$$

Тогда

$$\Delta G = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C'^c \cdot P_D'^d}{P_A'^a \cdot P_B'^b}.$$

Из вывода константы равновесия выражение в скобках:

$$\Delta_r G^0 = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln K_P, \text{ а } K_P' = \frac{P_C'^c \cdot P_D'^d}{P_A'^a \cdot P_B'^b}.$$

Тогда при условии, что $P' \neq P_{\text{равновесное}}$ и $K_P' \neq K_P$, K_P' – отношение произведения неравновесных парциальных давлений продуктов реакции, взятых в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов, к аналогичному произведению неравновесных парциальных давлений исходных веществ.



Уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT(\ln K'_p - \ln K_p).$$

Анализ уравнения Вант-Гоффа:

- 1) $K'_p > K_p$, $\Delta G > 0$ – реакция протекает в сторону образования исходных веществ;
- 2) $K'_p < K_p$, $\Delta G < 0$ – реакция протекает в сторону образования конечных продуктов;
- 3) $K'_p = K_p$, $\Delta G = 0$ – система находится в равновесии.

Уравнение изотермы математически отражает **принцип Ле-Шателье**: в результате внешнего воздействия равновесие в системе сместится в сторону того процесса, который ослабляет влияние этого воздействия.

Связь K_p с термодинамическими функциями

Если принять $P'_i=1$, то $K'_p = 1$, следовательно, $\ln K'_p = 0$, тогда

$$\Delta G = -RT \ln K_p;$$

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}.$$

1.6.3. Влияние внешних факторов на состояние равновесия

Зависимость химического равновесия от температуры выражается уравнениями изобары и изохоры Вант-Гоффа.

1.6.3.1. Зависимость константы равновесия от температуры. Вывод и анализ изобары и изохоры Вант-Гоффа

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT},$$



$$\Delta G = RT(\ln K'_P - \ln K_P).$$

Продифференцируем уравнение изотермы по T , полагая, что $P = \text{const}$. Примем, что $K_P = f(T)$, и продифференцируем произведение $RT \ln K_P$ по частям, сначала полагая $\ln K_P = \text{const}$, затем считая $T = \text{const}$. $K'_P \neq f(T)$, поэтому для второго слагаемого получим $R \ln K'_P$.

$$\frac{d\Delta G}{dT} = R \ln K'_P - R \ln K_P - \frac{d \ln K_P}{dT} RT,$$

$$RT \ln K'_P - RT \ln K_P = \Delta H + T \left(R \ln K'_P - R \ln K_P - \frac{d \ln K_P}{dT} RT \right),$$

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

Уравнение изобары Вант-Гоффа:

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

Уравнение изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Анализ уравнения изобары Вант-Гоффа. Характер зависимости K_P от температуры определяется знаком теплового эффекта.

- 1) Если $\Delta H > 0$, то $\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$ – зависимость возрастающая.
- 2) $\Delta H < 0$, то $\frac{d \ln K_P}{dT} < 0$ – зависимость убывающая.
- 3) $\Delta H = 0$, $\frac{d \ln K_P}{dT} = 0$, $K_P \neq f(T)$.



Интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа

Примем, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры $\Delta H \neq f(T)$.

1) Неопределенный интеграл.

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

Уравнение изобары является математическим выражением принципа Ле-Шателье применительно к температуре:

а) Если $\Delta H > 0$, то $d \ln K_p / dT > 0$ – с ростом температуры константа равновесия растет.

б) Если $\Delta H < 0$, то $d \ln K_p / dT < 0$ – с ростом температуры константа равновесия уменьшается.

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const},$$

При условии, что $\Delta H \neq f(T)$ получается линейная зависимость в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ (рис. 1.6).

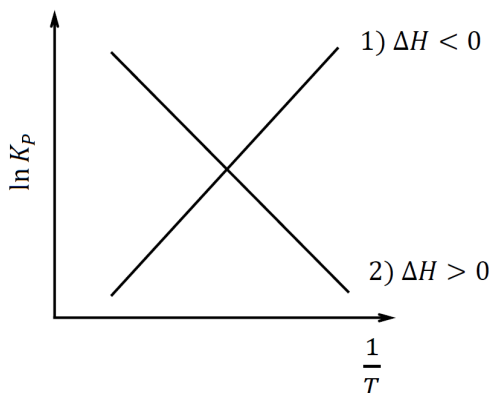


Рис. 1.6. Зависимость $\ln K_p$ от $1/T$



2) Нахождение K_p при заданной температуре:

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

$$\int_{K_{pT_1}}^{K_{pT_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

Приближенный расчет:

$$\Delta H \neq f(T), \Delta H = \text{const.}$$

$$\ln K_{pT_2} - \ln K_{pT_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для точного расчета необходимо знать уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры.

1.6.3.2. Зависимость константы равновесия от давления.

Вывод и анализ уравнения Планка

$$K_N = K_p P^{\Delta n},$$

$$\ln K_N = \ln K_p + \Delta n \cdot \ln P.$$

Дифференцируем по P . Учитывая, что K_p не зависит от давления, а лишь от температуры, т. е.:

$$\frac{d \ln K_p}{dP} = 0,$$

$$0 = \frac{d \ln K_N}{dP} + \frac{\Delta n}{P},$$



$$\frac{d \ln K_N}{dP} = - \frac{\Delta n}{P}.$$

Так как $P\Delta V = \Delta nRT$, получаем уравнение Планка

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = - \frac{\Delta V}{RT}.$$

Анализ уравнения Планка:

1) $\Delta V > 0, \frac{d \ln K_N}{dP} < 0$ – зависимость убывающая.

2) $\Delta V < 0, \frac{d \ln K_N}{dP} > 0$ – зависимость возрастающая.

3) $\Delta V = 0, \frac{d \ln K_N}{dP} = 0, K_N \neq f(P).$

1.6.3.3. Расчет константы равновесия химической реакции

1. Расчет по термодинамическим величинам:

$$\ln K_P = - \frac{\Delta G}{RT}.$$

Определить значение константы равновесия можно, рассчитав значение энергии Гиббса.

Расчет изменения энергии Гиббса при различных температурах:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta H_T = \int_{298}^T \Delta C_P dT + \Delta H_{298},$$



$$\Delta S_T = \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \Delta S_{298} .$$

Расчет энергии Гиббса по первому приближению Улиха:

$$\Delta C_P = 0 .$$

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} .$$

Расчет энергии Гиббса по второму приближению Улиха:

$$\Delta C_P = const .$$

$$\Delta G_T = \Delta C_P (T - 298 - T \ln T + T \ln 298) + \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} .$$

Расчет по методу Шварцмана–Темкина:

$$\Delta C_P = f(T) .$$

$$\Delta C = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 - \text{для органических веществ};$$

$$\Delta C = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} - \text{для неорганических веществ}.$$

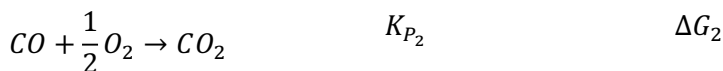
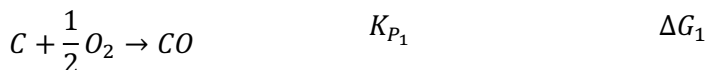
$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) ,$$

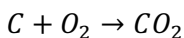
где M_0, M_1, M_2, M_{-2} – константы уравнения Шварцмана–Темкина.

Полученное таким образом значение энергии Гиббса подставляют в уравнение изотермы Вант-Гоффа.

2. Расчет по приведенным уравнениям

Расчет для энергии Гиббса производится так же, как расчет тепловых эффектов по термохимическим уравнениям и схемам:





$$K_x = K_{P_1} \cdot K_{P_2}$$

$$\Delta G_x = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

Алгоритм расчета константы равновесия:

1) составление таблицы всех необходимых термодинамических функций:

$$\Delta H_{298}; \Delta S_{298}; C_P; a; b; c; M_0; M_1; M_2; M_{-2};$$

2) $\Delta H_{298}; \Delta S_{298}$ при стандартных условиях;

3) рассчитаем ΔG_T ранее рассмотренными методами;

4) подставляем найденное значение ΔG_T в уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G}{RT}.$$

1.7. Третий закон термодинамики

Тепловая теорема Нернста: при приближении к абсолютному нулю предел производных энергии Гиббса и теплового эффекта от температуры становятся равными между собой и нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta G}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta H}{dT} = 0.$$

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT},$$

так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\Delta G}{dT} = 0,$$

то

$$\Delta G = \Delta H.$$



Следствия из тепловой теоремы Нернста:

$$1) -\Delta S = \frac{d\Delta G}{dT} = 0. \text{ При } T \rightarrow 0, \frac{d\Delta G}{dT} = 0,$$

таким образом, $\Delta S = 0$.

При температурах, близких к абсолютному нулю, изменение энтропии равно нулю.

Постулат Планка: *при температурах, близких к абсолютному нулю, энтропия правильно образованного кристалла равна нулю.*

Это и есть абсолютное значение термодинамической функции.

По Больцману:

$$S = k \cdot \ln W,$$

а значит,

$$T \rightarrow 0,$$

тогда

$$W = 1$$

и

$$S = 0.$$

$$2) \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = 0, \quad \Delta C_p = 0.$$

Вблизи температуры абсолютного нуля изменение теплоемкости системы равно нулю.

Теплоемкость индивидуальных веществ вблизи абсолютного нуля также равна нулю.

Так как *теплоемкость* – способность отдавать тепло, то если она равна нулю при какой-то температуре, то ниже этой температуры тело охладить нельзя; так как эта температура выше абсолютного нуля, то *абсолютный ноль недостижим*.

Расчет абсолютной энтропии

Предпосылки:

1. Постулат Планка: энтропия правильно образованного кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю.

2. Энтропия – функция состояния, ее изменение не зависит от пути протекания процесса. Поэтому можно рассчитать изменение



энтропии необратимого процесса, заменив его рядом обратимых процессов.

3. Обратимые процессы:

а) фазовые превращения осуществляются при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, т. е. являются изобарно-изотермическими процессами:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{Q_1}^{Q_2} \delta Q_P = \frac{1}{T} \int_{H_1}^{H_2} dH = \frac{\Delta H}{T},$$

$$\Delta S_{\text{Фазового Перехода}} = \frac{\Delta H_{\text{Ф.П.}}}{T_{\text{Ф.П.}}};$$

б) процесс нагревания:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

4. Энтропия обладает свойством аддитивности, т. е. энтропия целого равна сумме энтропий составляющих ее частей (рис. 1.7):

$$S_c = S_1 + S_2 + S_3 + \dots.$$

Для расчета абсолютной энтропии вещества при температуре T проектируем воображаемый процесс нагревания вещества от абсолютного нуля до T , разбивая его на соответствующие температурные интервалы, в которых вещество не меняет своего фазового состояния, и *процесс протекает обратимо*.

Нагревание от абсолютного нуля до температуры фазового перехода:

$$\Delta S = \int_0^{T_{\text{Ф.П.}}} \frac{C_P}{T} dT.$$



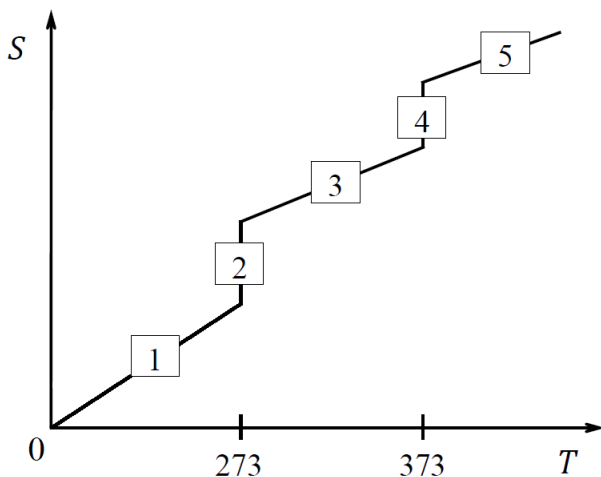


Рис. 1.7. Энтропия целого равна сумме энтропий составляющих ее частей

При фазовом переходе:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{Ф.П.}}}{T_{\text{Ф.П.}}}.$$

Тогда расчет абсолютного значения энтропии воды при температуре T можно представить следующим образом:

1. Нагрев от 0 K до температуры фазового перехода (273 K):

$$\Delta S = \int_0^{273} \frac{\Delta C_{P(T)}}{T} dT,$$

так как $S_{(T=0)} = 0$, то $\Delta S = S_1$.

2. Фазовый переход (плавление льда):

$$\Delta S_{\text{Ф.П.}} = \frac{\Delta H_{\text{Ф.П.}}}{T_{\text{Ф.П.}}} = S_2.$$



3. Нагрев от 273 К до температуры фазового перехода (373 К):

$$\Delta S = \int_{273}^{373} \frac{\Delta C_{P(\text{ж})}}{T} dT = S_3.$$

4. Фазовый переход (кипение воды):

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = S_4.$$

5. Нагрев до температуры Т:

$$\Delta S = \int_{373}^T \frac{\Delta C_{P(\text{г})}}{T} dT = S_5 ,$$

$$S_T = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 .$$

Энтропия целого равна сумме энтропий составляющих ее частей.



Глава 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРЫ

Фаза – совокупность гомогенных частей системы, отделенная от других частей поверхностью раздела и обладающая определенным набором физико-химических свойств.

Компонент – часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне нее.

Гетерогенное фазовое равновесие – это равновесие, устанавливающееся в физических процессах перехода веществ из одной фазы (простой или смешанной) в другие (простые или смешанные).

2.1. Условия равновесия в однокомпонентных системах

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i .$$

Критерием направленности фазовых переходов является химический потенциал. Обозначим его $\mu_{\text{Компонент}}^{\text{Фаза}}$.

Исходя из определения направленности самопроизвольного процесса по фактору интенсивности:

1) условия протекания самопроизвольного процесса:

$$\mu_1 \neq \mu_2 , \mu_1 > \mu_2 ;$$

2) направление протекания самопроизвольного процесса:

$$\mu_1 \rightarrow \mu_2 ;$$

3) пределы протекания самопроизвольного процесса:

$$\mu_1 = \mu_2 .$$



Условие равновесия в однокомпонентной системе:

$$\mu_K^1 = \mu_K^2,$$

так как

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P,$$

$$\mu^{\text{ж}} = \mu_0 + RT \ln P^{\text{ж}},$$

$$\mu^{\text{т}} = \mu_0 + RT \ln P^{\text{т}}.$$

Условие равновесия в однокомпонентной системе:

$$P^{\text{т}} = P^{\text{ж}}.$$

2.2. Условия равновесия в многокомпонентных системах. Вывод и анализ правил фаз Гиббса

1) Состав каждой фазы определяется концентрацией не всех K компонентов, а $(K - 1)$ компонентов, т.к. сумма их мольных долей:

$$\sum N_i = 1.$$

2) Состояние K компонентов в Φ фазах описывается $\Phi \cdot (K - 1)$ переменных.

3) На состояние этих компонентов в Φ фазах влияют и внешние параметры, обозначаемые через n . Тогда общее число параметров $\Phi \cdot (K - 1) + n$.



Так как число независимых параметров равно разности общего числа параметров и числа уравнений, связывающих их, то определяем число уравнений, связывающих K компонентов в Φ фазах в состоянии равновесия.

4) Обозначим индексами $1, 2, 3, \dots, K$ значения химических потенциалов, соответствующих компонентам $1, 2, 3, \dots, K$; индексами $(1), (2), (3), \dots, (\Phi)$ – принадлежность их к соответствующим фазам. Составим уравнения, выражающие условие равенства химического потенциала для данного компонента в двух равновесных фазах:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)}; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(4)}; \dots; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(\Phi)};$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)}; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(4)}; \dots; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(\Phi)};$$

.....

$$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)}; \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(3)}; \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(4)}; \dots; \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(\Phi)}.$$

Для каждого компонента имеется $(\Phi - 1)$ уравнений, тогда общее число уравнений равно $K \cdot (\Phi - 1)$.

5) Число независимых параметров:

$$C = \Phi \cdot (K - 1) + n - K \cdot (\Phi - 1) = K - \Phi + n,$$

где C – число параметров, которые можно менять независимо друг от друга, не изменяя количества и характера фаз.

Правило фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + n.$$

В равновесной многокомпонентной системе число степеней свободы равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два, если на систему из термодинамических факторов влияют только температура и давление:

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



При $T = \text{const}$ или $P = \text{const}$:

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

Классификация систем:

- 1) по числу фаз;
- 2) по числу компонентов;
- 3) по числу независимых параметров:
 - а) $C = 1$ – одно- или моновариантная система;
 - б) $C = 2$ – двух- или бивариантная система;
 - в) $C = 0$ – без- или нонвариантная система.

Если $C < 0$, то система находится в неравновесном состоянии.

2.3. Физико-химический анализ

Физико-химический анализ – определение зависимости свойств системы от ее состава.

Физико-химический анализ базируется на двух принципах:

1. *Принцип непрерывности*. При непрерывном изменении состава (состояния) системы ее свойства изменяются также непрерывно.

2. *Принцип соответствия*. Каждому состоянию соответствует свой геометрический образ на диаграмме состояния.

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) – графическое отображение равновесного состояния физико-химической системы в координатах «температура–давление», «температура–состав», «давление–состав» и т. д.

Гетерогенное фазовое равновесие – это равновесие, устанавливающееся в физических процессах перехода веществ из одной фазы (простой или смешанной) в другие (простые или смешанные). Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкости при постоянном давлении (жидкость–пар), плавлении кристаллов (твердое–жидкость), выделением кристаллов из насыщенного раствора соли (жидкость–твердое–пар) и т. д. Равновесный процесс перехода вещества из одной фазы в другую (испарение, плавление, сублимация и т. д.) описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса.



Вывод и анализ уравнения Клапейрона–Клаузиуса:

$$dG = -SdT + VdP;$$

$$dG_1 = -S_1dT + V_1dP;$$

$$dG_2 = -S_2dT + V_2dP.$$

В равновесии $dG_1 = dG_2$, тогда

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP.$$

Перегруппируем:

$$S_2dT - S_1dT = V_2dP - V_1dP,$$

$$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dP,$$

$$\Delta SdT = \Delta VdP,$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Изменение энтропии при фазовом переходе равно

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}.$$

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}\Delta V}.$$

Анализ уравнения Клапейрона–Клаузиуса для различных фазовых переходов:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}\Delta V}.$$



Плавление – эндотермический процесс $\Delta H > 0$.

а) $\Delta V > 0$ ($V_{\text{ж}} > V_{\text{т}}$)

$$\frac{dP}{dT} > 0 \quad \text{с увеличением (уменьшением) температуры давление увеличивается (уменьшается).}$$

б) $\Delta V < 0$ ($V_{\text{ж}} < V_{\text{т}}$)

$$\frac{dP}{dT} < 0 \quad \text{с увеличением (уменьшением) температуры давление уменьшается (увеличивается).}$$

Испарение (возгонка):

$$\Delta H > 0, \Delta V > 0$$

$$\frac{dP}{dT} > 0 \quad \text{с увеличением (уменьшением) температуры давление увеличивается (уменьшается).}$$

Интегрирование уравнения Клапейрона–Клаузиуса. При испарении и возгонке объем пара гораздо больше объема жидкости или твердого тела (при возгонке), поэтому изменение объема принимается равным объему пара:

$$\Delta V = V_{\text{Пара}}.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{П}}}.$$

$$V = \frac{RT}{P}.$$

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H dT}{RT^2}.$$



1) Берем неопределенный интеграл:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C.$$

На рис. 2.1 представлена зависимость $\ln P$ от $1/T$.

2) Берем определенный интеграл:

$$\ln P_{T_2} - \ln P_{T_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Температура и давление фазового перехода связаны уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

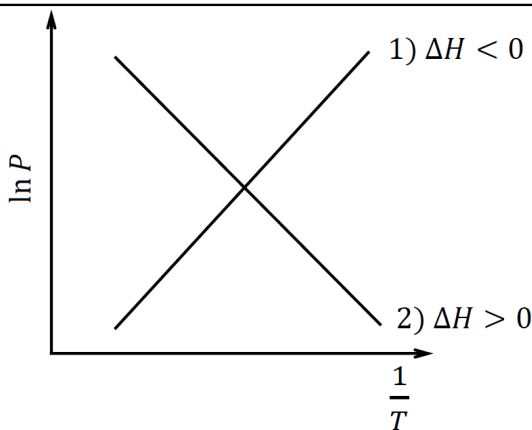


Рис. 2.1. Зависимость $\ln P$ от $1/T$

2.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах возможны между:

– жидкой фазой и паром;



- твердой фазой и паром;
- жидкой и твердой фазами.

Диаграмма состояния воды представлена на рис. 2.2.

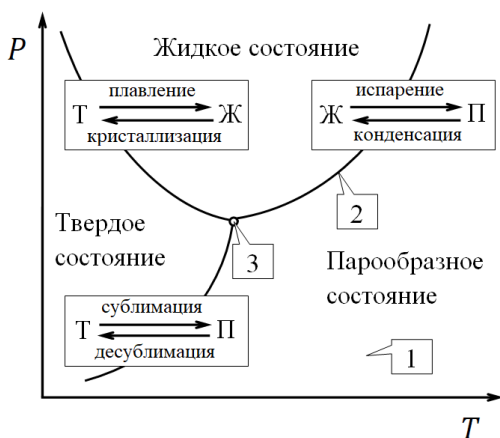


Рис. 2.2. Диаграмма состояния воды

Число степеней свободы по правилу фаз Гиббса для точек 1, 2, 3 на диаграмме состояния воды (рис. 2.2):

Точка 1. $C = K - \Phi + n = 1 - 1 + 2 = 2$. В гомогенной области число степеней свободы равно двум.

Точка 2. $C = K - \Phi + n = 1 - 2 + 2 = 1$.

Точка 3 – тройная точка воды: $T = 273,16 \text{ K}$; $P = 0,06 \text{ атм}$.
 $C = K - \Phi + n = 1 - 3 + 2 = 0$.

2.3.2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Равновесие кристаллы–расплав

Классификация двухкомпонентных систем:

1) по растворимости в твердом состоянии:

а) *изоморфно плавящиеся смеси* – это смеси, в которых компоненты неограниченно растворяются друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии;



б) *неизоморфно плавящиеся смеси* – это смеси, в которых компоненты неограниченно растворяются друг в друге в жидком состоянии и не растворяются в твердом состоянии;

2) по образованию химических соединений (рис. 2.3):

а) *конгруэнтно плавящиеся вещества* – это системы, в которых при плавлении химического соединения образуется жидкая фаза тождественного состава;

б) *инконгруэнтно плавящиеся вещества* – это системы, в которых составы исходной твердой фазы и получаемой жидкой не совпадают;

в) *расплав* – жидкое расплавленное состояние веществ при температурах расположенных между температурами плавления и кипения.

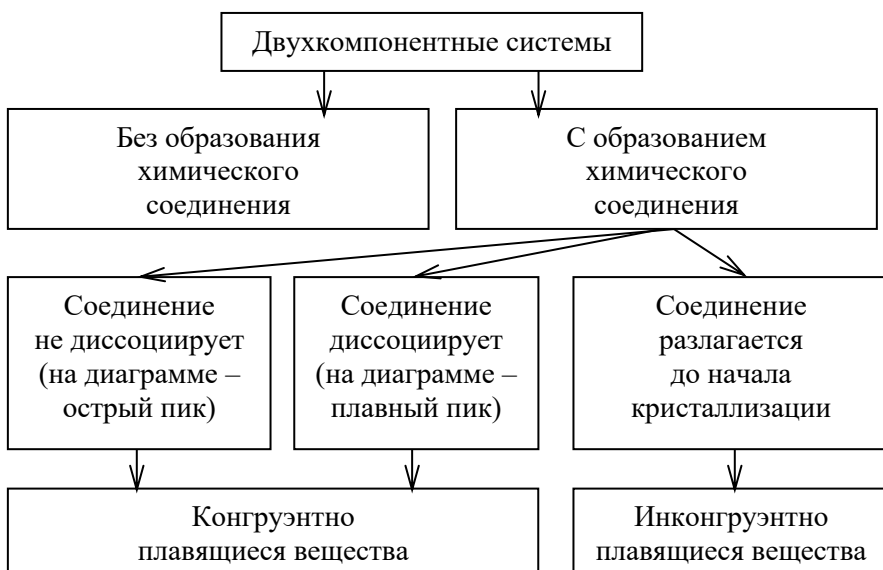


Рис. 2.3. Классификация двухкомпонентных систем

2.3.2.1. Термический анализ. Типы кривых охлаждения

Сущность метода термического анализа: охлаждают расплавленную смесь двух веществ, измеряя через равные промежутки времени температуру. Далее в координатах температура–время строят кривую охлаждения.



1) Кривая охлаждения для индивидуальных веществ и смеси изоморфно плавящихся веществ (рис. 2.4). Индивидуальное вещество плавится при одной температуре, смесь же веществ плавится в интервале температур.

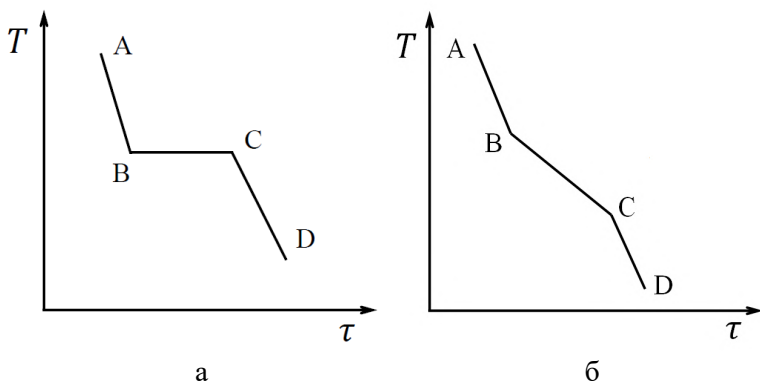


Рис. 2.4. Кривая охлаждения для индивидуальных веществ (а) и смеси изоморфно плавящихся веществ (б): AB – охлаждение расплава; B – температура начала кристаллизации; C – температура конца кристаллизации; CD – охлаждение кристаллической фазы

2) Кривая охлаждения смеси неизоморфно плавящихся веществ (рис. 2.5).

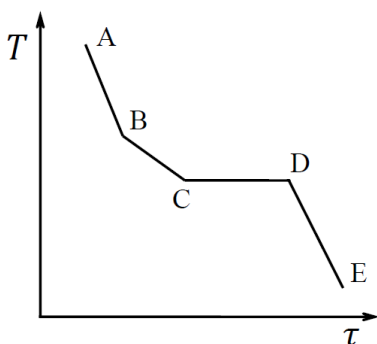


Рис. 2.5. Кривая охлаждения смеси неизоморфно плавящихся веществ: AB – охлаждение расплава; B – температура начала кристаллизации; C – температура кристаллизации эвтектики; D – температура конца кристаллизации; DE – охлаждение кристаллической фазы

3) Кривая охлаждения эвтектической смеси (рис. 2.6).

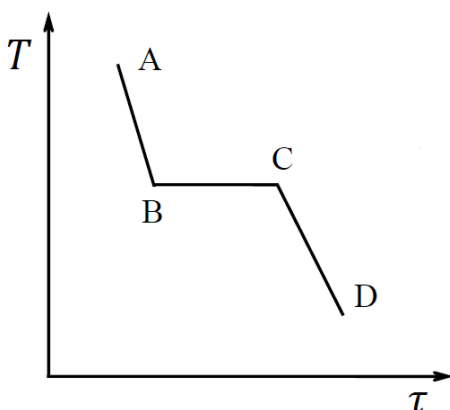


Рис. 2.6. Кривая охлаждения эвтектической смеси: AB – охлаждение эвтектического состава; B – начало кристаллизации эвтектической смеси; C – конец кристаллизации эвтектической смеси; CD – охлаждение кристаллической фазы

Эвтектическая смесь (эвтектика) – жидкая система (раствор или расплав), находящаяся при данном давлении в равновесии с твердыми фазами, число которых равно числу компонентов системы.

2.3.2.2. Диаграммы состояния изоморфно плавящихся веществ

Изоморфные вещества – вещества, обладающие неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Они имеют:

- близкие значения ионных или атомных радиусов;
- сходный химический состав;
- одинаковый тип кристаллической решетки.

При их совместной кристаллизации из расплавов и растворов образуется продукт, имеющий общую кристаллическую решетку – смешанный кристалл, который одновременно является *твердым раствором*. Принцип построения диаграммы состояния двойной системы для изоморфно плавящихся веществ представлен на рис. 2.7.



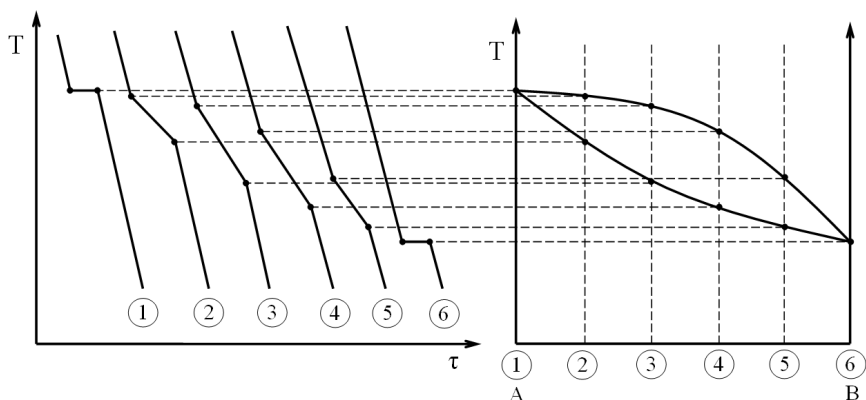


Рис. 2.7. Принцип построения диаграммы плавкости для изоморфно плавящихся веществ: 1 – 100 % A; 2 – 80 % A + 20 % B; 3 – 60 % A + 40 % B; 4 – 40 % A + 60 % B; 5 – 20 % A + 80 % B; 6 – 100 % B

На рис. 2.8 представлена диаграмма состояния изоморфно плавящихся веществ. Определение содержания компонента в различных фазах в гетерогенной области (*правило рычага*):

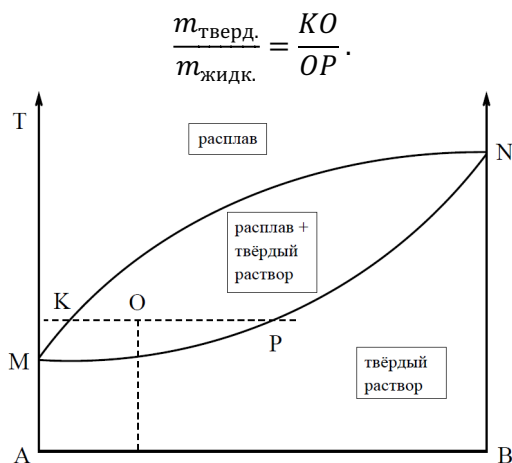


Рис. 2.8. Диаграмма состояния для изоморфно плавящихся веществ

2.3.2.3. Диаграмма состояния системы неизоморфно плавящихся веществ без образования химического соединения

Принцип построения диаграммы плавкости для неизоморфно плавящихся веществ представлен на рис. 2.9. На рис. 2.10 представлена диаграмма состояния неизоморфно плавящегося вещества без образования химического соединения, где MEN – ликвидус, линия начала кристаллизации; PEL – солидус, линия конца кристаллизации, E – точка эвтектики.

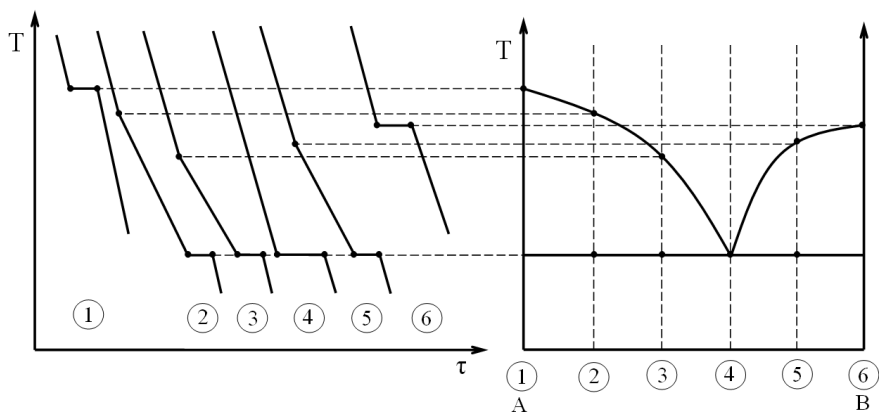
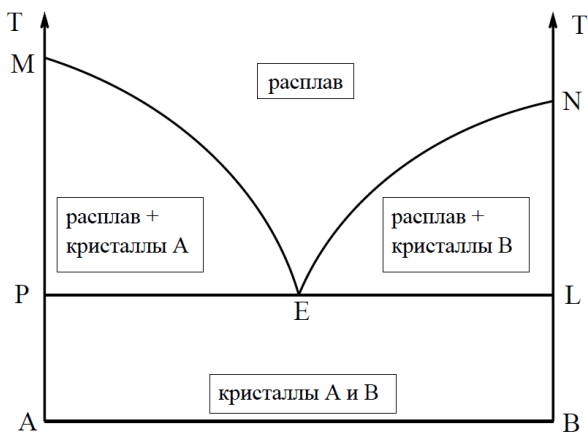


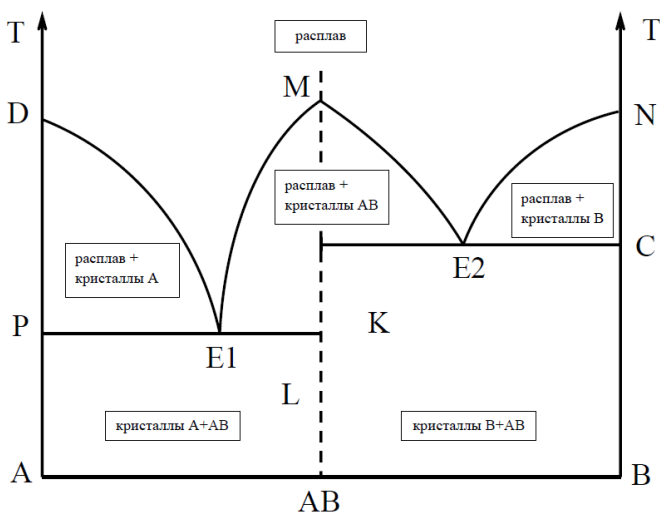
Рис. 2.9. Принцип построения диаграммы плавкости для неизоморфно плавящихся веществ: 1 – 100 % A; 2 – 80 % A + 20 % B; 3 – 60 % A + 40 % B; 4 – 40 % A + 60 % B; 5 – 20 % A + 80 % B; 6 – 100 % B

Диаграмма состояния неизоморфно плавящегося вещества с образованием химического соединения приведена на рис. 2.11.

Определение степеней свободы в различных точках диаграммы (табл. 2.1, рис. 2.12).



*Рис. 2.10. Диаграмма плавкости
для неизоморфно плавящихся веществ*



*Рис. 2.11. Диаграмма плавкости для неизоморфно плавящихся
веществ с образованием химического соединения: DE1ME2N – линия
ликвидуса; PE1L и KE2C – линия солидуса; М – точка образования
химического соединения АВ*



Таблица 2.1

Определение степеней свободы на диаграмме плавкости

Точка	К	Ф	n	С
1	2	1	1	2
2	2	2	1	1
3	2	3	1	0
4	1	2	1	0
5	2	2	1	1
6	1	2	1	0
7	2	3	1	0
8	2	2	1	1

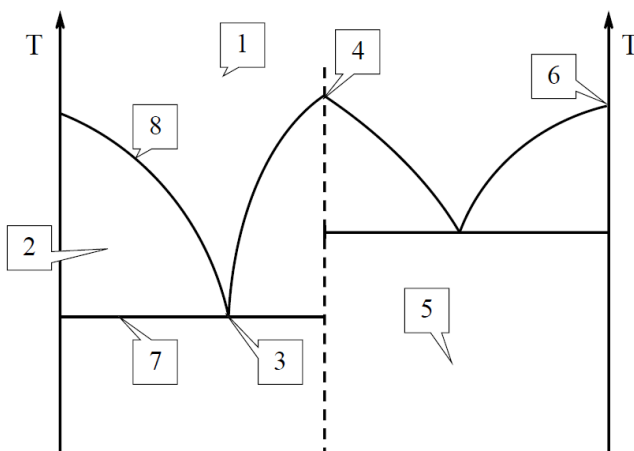


Рис. 2.12. Диаграмма плавкости для определения степеней свободы

2.4. Растворы. Равновесие жидкость – пар

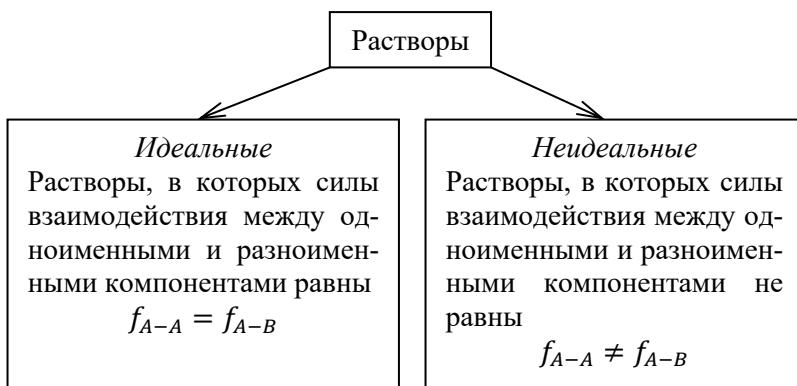
Растворы – гомогенные многокомпонентные системы. Отличия растворов:

1) от физических смесей – наличие взаимодействия между компонентами;

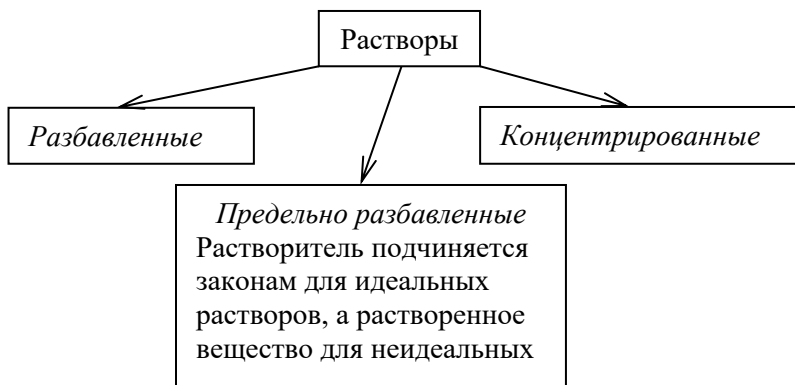
2) от химических соединений – переменность состава.

Классификация растворов представлена на рис. 2.13.





а



б

Рис. 2.13. Классификация растворов: а – по взаимодействию между компонентами раствора; б – по концентрации растворенного вещества



2.4.1. Растворы летучего вещества в летучем растворителе

2.4.1.1. Давление пара над идеальными растворами. Закон Рауля

На рис. 2.14 изображено давление пара над идеальными растворами.

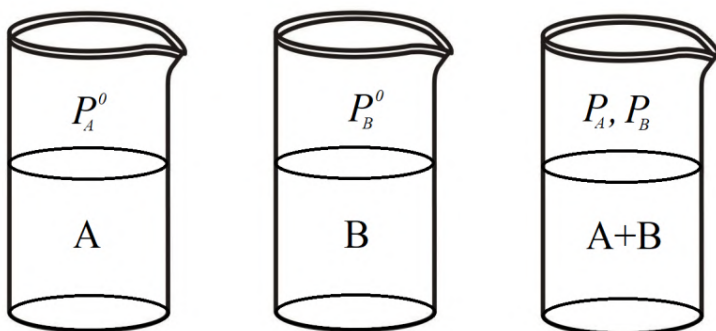


Рис. 2.14. Давление пара над идеальными растворами

Закон Рауля: давление пара компонента над раствором летучего вещества в летучем растворителе равно давлению пара над индивидуальным веществом, умноженным на его мольную долю.

$$P_A = P_A^0 N_A .$$

$$P_B = P_B^0 N_B .$$

Закон Рауля справедлив только для идеальных растворов. При образовании идеального раствора $\Delta H, \Delta V = 0$. Иллюстрация закона Рауля представлена на рис. 2.15.



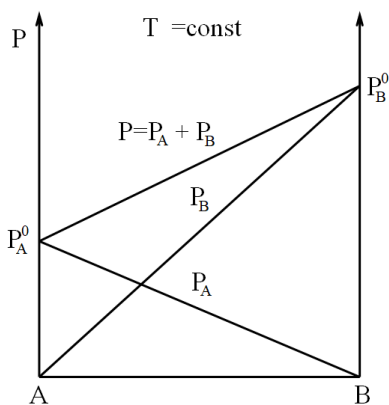


Рис. 2.15. Иллюстрация закона Рауля

2.4.1.2. Давление пара над неидеальными растворами. Положительное и отрицательное отклонение от закона Рауля

Положительное отклонение от закона Рауля (рис. 2.16) наблюдается в случае диссоциации молекул в растворе, при этом $f_{A-A} > f_{A-B}$, и раствор образуется с $\Delta H > 0$.

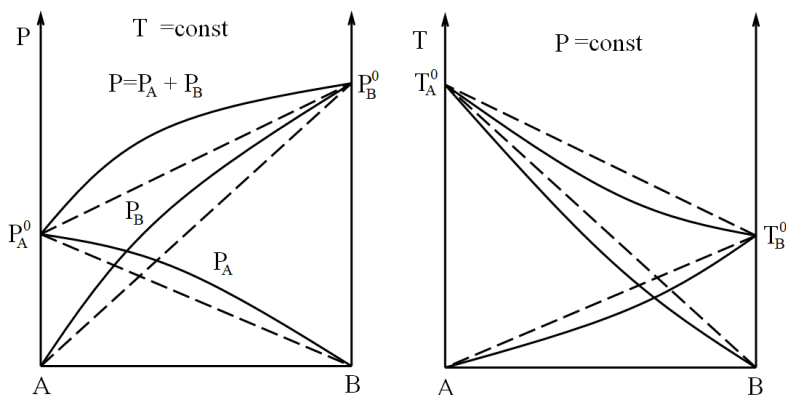


Рис. 2.16. Положительное отклонение от закона Рауля



Отрицательное отклонение от закона Рауля (рис. 2.17) наблюдается в случае ассоциации молекул в растворе, при этом $f_{A-B} < f_{A-A}$, и раствор образуется с $\Delta H < 0$.

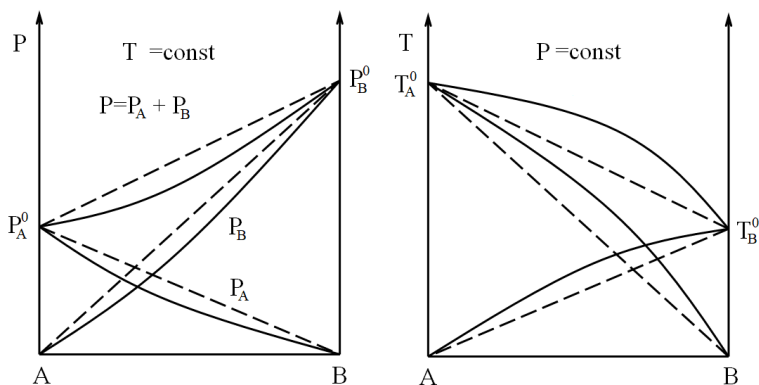


Рис. 2.17. Отрицательное отклонение от закона Рауля

2.4.2. Растворы нелетучего вещества в летучем растворителе. Давление пара над раствором нелетучего вещества в летучем растворителе

Закон Рауля гласит:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

т. е. относительное понижение давления пара над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.

Коллигативные свойства растворов – это свойства раствора, которые не зависят от природы растворенного вещества, а только от его количества.

Факторы, влияющие на давление пара над раствором нелетучего вещества в летучем растворителе:

1) Повышение температуры кипения раствора

На рис. 2.18 представлена зависимость давления пара над растворителем и раствором от температуры.



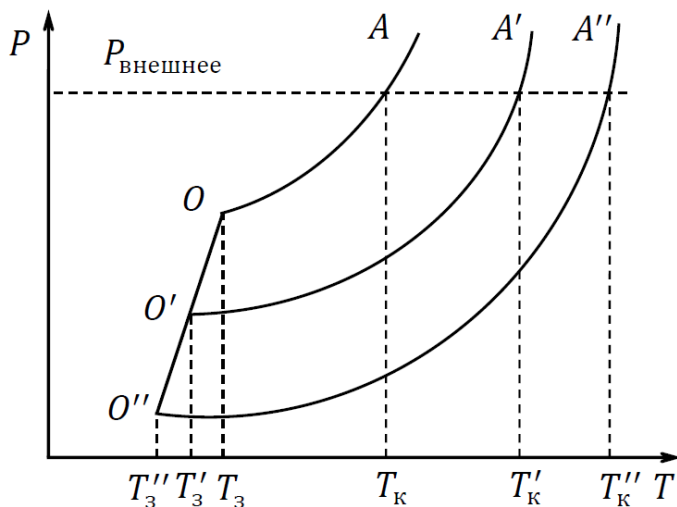


Рис. 2.18. Зависимость давления пара над растворителем и раствором от температуры: OA – давление пара над чистым растворителем; $O'A'$ – давление пара над раствором с концентрацией C_1 ; $O''A''$ – давление пара над раствором с концентрацией C_2 ($C_2 > C_1$)

Температура кипения жидкости – это температура, при которой давление насыщенных паров равно внешнему давлению.

Температура кипения раствора всегда больше температуры кипения чистого растворителя. С увеличением концентрации раствора его температура кипения повышается:

$$\Delta T_{\text{кипения}} = \varepsilon \cdot m,$$

где $\Delta T_{\text{кипения}}$ – разница в температурах кипения между чистым растворителем и раствором; m – моляльность – количество молей вещества в 1000 г растворителя; ε – эбулоскопическая константа, которая зависит только от свойств растворителя.

2) Понижение температуры замерзания

Температура замерзания – температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над твердым телом.

Температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания чистой жидкости:

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = K \cdot m,$$

где $\Delta T_{\text{замерзания}}$ – разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора, пропорциональна концентрации растворенного вещества; K – криоскопическая константа.

С помощью эбуллиоскопии и криоскопии можно определить молекулярную массу растворенного вещества.

3) Осмос, осмотическое давление

Осмос – самопроизвольный переход молекул растворителя из области с меньшей концентрацией растворенного вещества в область с большей концентрацией растворенного вещества через полупроницаемую мембрану (рис. 2.19). На рисунке молекулы растворителя проходят через полупроницаемую мембрану, а молекулы растворенного вещества нет. Обозначим μ_1 – химический потенциал растворителя в чистом виде; μ_2 – химический потенциал растворителя в растворе. При этом $\mu_1 > \mu_2$.

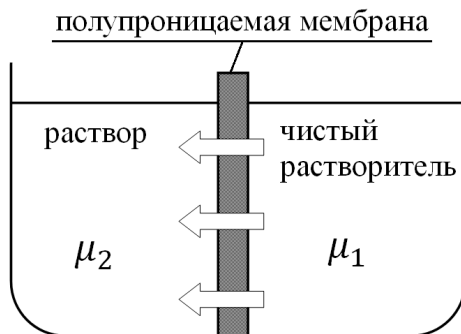


Рис. 2.19. Осмос

Осмотическое давление – величина, численно равная внешнему давлению, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратить осмос.

$$PV = nRT;$$

$$P = \frac{n}{V} RT;$$



$P = cRT$, где P – давление;

$\pi = cRT$, где π – осмотическое давление.

Таким образом, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление зависят только от количества частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.

Для растворов электролитов во все уравнения вводится поправочный коэффициент i , учитывающий действительное число частиц в растворе:

$$\Delta T_{\text{плавления}} = i \cdot K \cdot m;$$

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = i \cdot \varepsilon \cdot m;$$

$$\pi = icRT.$$

2.5. Растворимость веществ

Растворимость – наибольшее количество вещества, которое может раствориться в данном объеме растворителя при данных условиях.

2.5.1. Растворимость газов в жидкостях

Закон Генри: при постоянной температуре растворимость газа в растворителе прямо пропорциональна парциальному давлению этого газа над раствором.

Уравнение Генри:

$$N_i = kP_i,$$

где N_i – мольная доля газа в растворе; k – постоянная Генри (зависит от природы компонентов раствора, от температуры, но не зависит от давления); P – общее давление.



Зависимость растворимости от температуры:

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

где a – растворимость.

Так как $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, то с повышением температуры растворимость уменьшается, и наоборот.

2.5.2. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Зависимость растворимости от температуры:

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{растворения}}}{RT^2}.$$

Для идеальных растворов:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{плавления}} + \Delta H_{\text{смешения}}.$$

Для идеальных растворов последний член правой части уравнения равен нулю, т. е.

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{плавления}}.$$

Уравнение Шредера выглядит следующим образом:

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{плавления}}}{RT^2}.$$

$$\ln a_{T_2} - \ln a_{T_1} = \frac{\Delta H_{\text{плавления}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



Для неидеальных растворов:

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{растворения}}}{RT^2}.$$

а) $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, т. е. с повышением температуры растворимость увеличивается.

б) $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, т. е. с повышением температуры растворимость уменьшается.

2.6. Закон распределения. Экстракция

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, добавить третий компонент, то он распределится в них в определенном соотношении, пока не установится динамическое равновесие между фазами I и II:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}.$$

Химический потенциал для каждой фазы можно записать:

$$\mu_i^{0,I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{0,II} + RT \ln a_i^{II},$$

откуда

$$\ln \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \frac{\mu_i^{0,I} - \mu_i^{0,II}}{RT}.$$

Так как $\mu_i^{0,I} = \text{const}$, $\mu_i^{0,II} = \text{const}$, то

$$\frac{\mu_i^{0,I} - \mu_i^{0,II}}{RT} = \text{const},$$

тогда

$$\frac{a_i^{II}}{a_i^I} = K^0.$$



Закон распределения: отношение равновесных активностей третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях есть величина постоянная при постоянной температуре, называемая термодинамическим коэффициентом (константой) распределения.

K^0 зависит от температуры и природы всех трех веществ, но не зависит от концентрации растворенного вещества:

$$K^0 = \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \frac{C_i^{II} \cdot \gamma_i^{II}}{C_i^I \cdot \gamma_i^I} = K \cdot \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I},$$

где

$$K = \frac{C_i^{II}}{C_i^I}.$$

Отношение равновесных концентраций третьего компонента (растворенного вещества) в двух несмешивающихся жидкостях при постоянной температуре называется коэффициентом распределения K .

K зависит от концентрации растворенного вещества в обоих растворителях. Для разбавленных растворов:

$$C_i \rightarrow 0; \gamma_i \rightarrow 1; K \rightarrow K^0.$$

Закон распределения в его простейшей форме применим в том случае, когда нет ни диссоциации, ни ассоциации частиц растворенного вещества. При ассоциации или диссоциации растворенного вещества в обеих фазах:

$$K = \frac{C_i^{II}}{(C_i^I)^n},$$

где n – показатель, который не зависит от концентрации и учитывает возможную диссоциацию или ассоциацию растворенного вещества:

$$n = \frac{M_i^{II}}{M_i^I},$$

где M_i^{II} – средняя молярная масса растворенного вещества во II фазе; M_i^I – средняя молярная масса растворенного вещества в I фазе.



Если $n > 1$, т. е. $M_i^{II} > M_i^I$, то возможна ассоциация во II фазе или диссоциация в I фазе. Если $n < 1$, т. е. $M_i^{II} < M_i^I$, то возможна ассоциация в I фазе или диссоциация во II фазе. При $n = 1$, т. е. $M_i^{II} = M_i^I$, т. е. вещество в обеих фазах находится в одинаковой молекулярной форме, диссоциация или ассоциация отсутствуют.

Прологарифмировав

$$K = \frac{C_i^{II}}{(C_i^I)^n},$$

получим

$$\lg C_i^{II} = \lg K + n \lg C_i^I,$$

$\lg C_i^{II} = f(C_i^I)$ — линейная зависимость (рис. 2.20), где $\operatorname{tg} \alpha = n$.

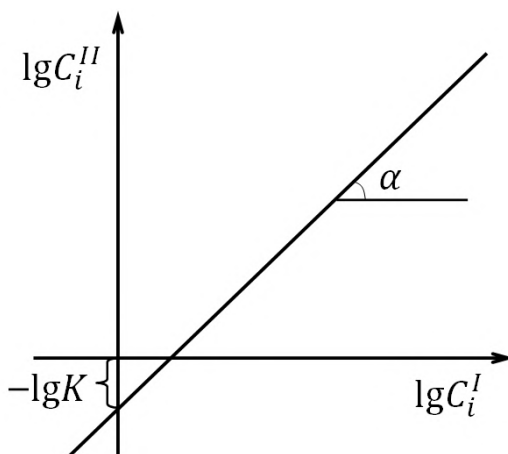


Рис. 2.20. Графический метод определения n и K по экспериментальным значениям равновесных концентраций третьего компонента

Экстракция — процесс извлечения растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым и лучше растворяющего извлекаемое вещество. Определение массы m_q , которая останется в растворе (I) после q экстракций одинаковыми объемами экстрагента:



$$K = \frac{C_i^{II}}{C_i^I} = \frac{(m_0 - m_1)V_1}{m_1 \cdot V_2},$$

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KV_2},$$

где m_0 – начальная масса компонента i в исходном растворе; m_1 – масса компонента i после первой экстракции; V_1 – объем экстрагируемого раствора; V_2 – объем экстрагента.

После второй экстракции:

$$K = \frac{(m_1 - m_2)V_1}{m_2 \cdot V_2};$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_1}{V_1 + KV_2} = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2,$$

где m_2 – масса вещества, которая осталась в растворе (I) после второй экстракции.

После q экстракций в первом растворе останется вещества:

$$m_q = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^q.$$

При экстракции одним общим объемом, равным qV_2 , масса вещества, которая останется в экстрагируемом растворе, будет равна

$$m' = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KqV_2}.$$

Так как экстрагент лучше растворяет извлекаемое вещество – $K > 1$, то $m_q \ll m'$. Из этого следует, что *экстрагирование q раз (многokратная экстракция) более эффективно, чем проведение одной экстракции тем же объемом экстрагента.*

Степень извлечения после q экстракций растворенного вещества определяется по формуле



$$R = \frac{m_0 - m_q}{m_0} = 1 - \frac{m_q}{m_0} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^q.$$

Экстракция вещества жидкостью из жидкости – *жидкостная экстракция*. Экстракция газа жидкостью – *абсорбция*. Экстракция твердого тела жидкостью – *выщелачивание*.

2.7. Разделение жидких смесей. Законы Коновалова. Перегонка и ректификация

Первый закон Коновалова: пар, находящийся в равновесии с жидкостью, относительно богаче тем компонентом, добавление которого в систему повышает общее давление и понижает температуру кипения смеси.

Второй закон Коновалова: на диаграммах состояния давление пара–состав и температура кипения–состав имеются точки экстремума, в которых состав жидкой и паровой фаз одинаков – азеотропная смесь. Азеотроп ведет себя как индивидуальное вещество.

Перегонка жидкостей основана на различии состава жидкости и равновесного с ней пара. Перегонка бывает: простая, дробная, фракционная, с водяным паром и т. д.

Ректификация – полное разделение смесей. Ректификация проводится в ректификационных колоннах. В процессе ректификации вверх колонны собирается более летучий компонент (верх колонны), а внизу менее летучий (куб колонны). Разогнать на составляющие можно только жидкости без азеотропа. Жидкости с азеотропом можно разогнать на один из компонентов и азеотроп.

Диаграммы состояния жидкость–пар без экстремума представлены на рис. 2.21 и 2.22.

Диаграммы состояния жидкость–пар с экстремумом представлены на рис. 2.23 и 2.24.

Определение степеней свободы в различных точках диаграммы состояния (рис. 2.25) представлено в табл. 2.2.

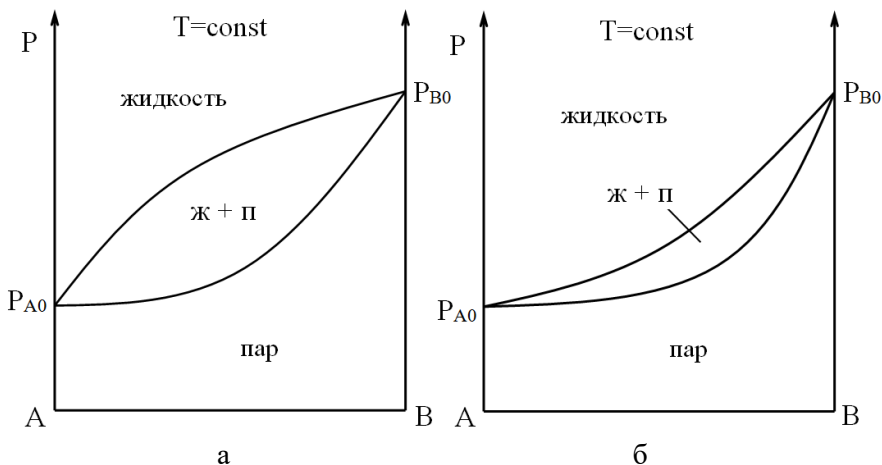


Рис. 2.21. Диаграммы давление пара–состав с положительным (а) и отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля

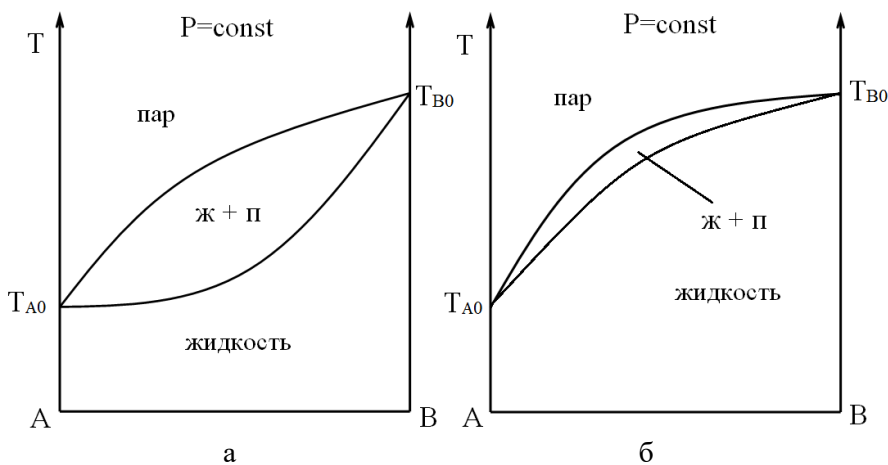


Рис. 2.22. Диаграммы температура кипения–состав с положительным (а) и отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля

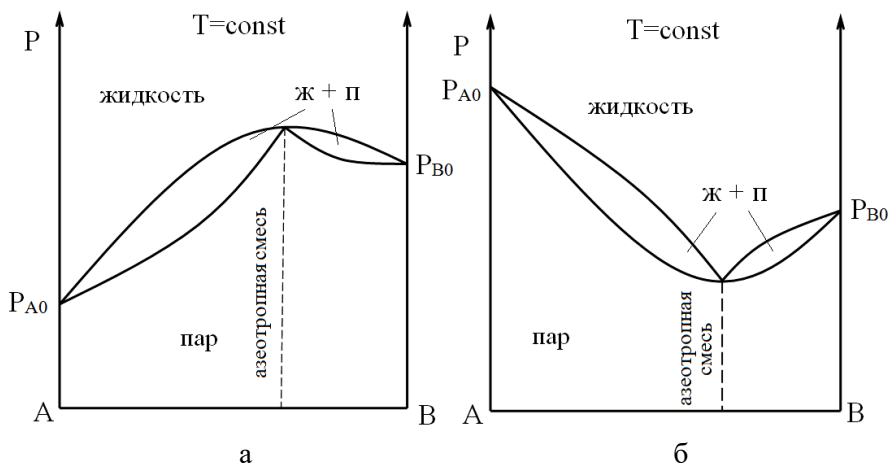


Рис. 2.23. Диаграммы давление пара–состав с положительным (а) и отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля

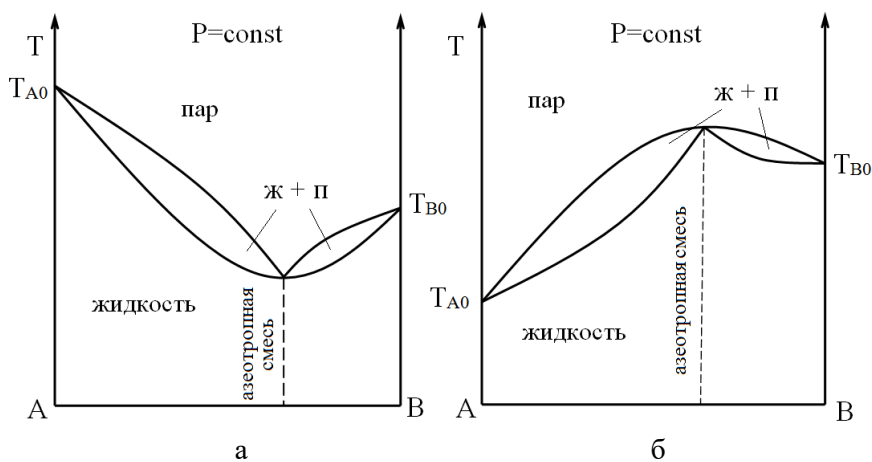


Рис. 2.24. Диаграммы температура кипения – состав с положительным (а) и отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля

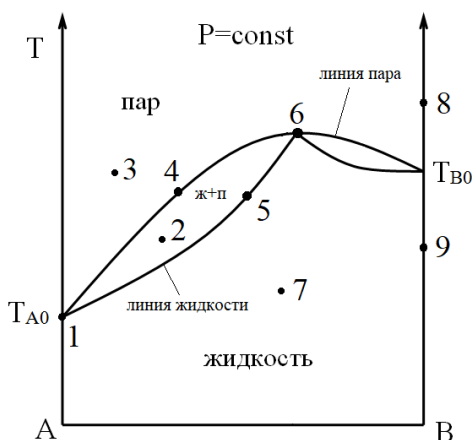


Рис. 2.25. Диаграмма состояния жидкость–пар для определения степеней свободы

Таблица 2.2

**Определение степеней свободы в различных точках
диаграммы состояния**

Точка	К	Ф	n	С
1	1	2	1	0
2	2	2	1	1
3	2	1	1	2
4	2	2	1	1
5	2	2	1	1
6	2	2	1	0*
7	2	1	1	2
8	1	1	1	1
9	1	1	1	1

*Примечание. В точке 6 число независимых компонентов $K = 2$, число фаз $\Phi = 2$ (жидкость и пар). Следует учесть, что в уравнение (правило фаз Гиббса, стр. 57) вводится дополнительное ограничение, связанное с тем, что состав жидкости и состав пара одинаков:

$$C_6 = 2 - 1 - 2 + 1 = 0.$$

В этой точке нельзя менять ни один параметр (температура, состав), не нарушив равновесия.



$$P_1 = P_1^0 N_1^{\text{ж}},$$

$$P_2 = P_2^0 N_2^{\text{ж}},$$

$$N_2^{\text{ж}} = 1 - N_1^{\text{ж}},$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^0 N_1^{\text{ж}}}{P_2^0 N_2^{\text{ж}}} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{N_1^{\text{ж}}}{1 - N_1^{\text{ж}}},$$

$$P_1 = P N_1^{\text{п}},$$

$$P_2 = P N_2^{\text{п}},$$

$$N_2^{\text{п}} = 1 - N_1^{\text{п}},$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1^{\text{п}}}{N_2^{\text{п}}} = \frac{N_1^{\text{п}}}{1 - N_1^{\text{п}}}.$$

Из выражения

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{N_1^{\text{ж}}}{1 - N_1^{\text{ж}}} = \frac{N_1^{\text{п}}}{1 - N_1^{\text{п}}}$$

следует, что:

1) мольные доли компонента 1 в паре и в жидкости не равны:

$$N_1^{\text{п}} \neq N_1^{\text{ж}};$$

2) содержание компонента 1 в паре больше, чем в жидкости:

$$N_1^{\text{п}} > N_1^{\text{ж}}.$$



Рассмотрим уравнение Гиббса–Дюгема:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_N d\mu_N = 0,$$

где n – число молей вещества; μ – химический потенциал. Продифференцируем уравнение, считая $T = \text{const}$, $d\mu = 0$,

$$d\mu = RT \ln f.$$

Уравнение Дюгема–Маргулеса гласит:

$$N_1 d \ln f_1 = -N_2 d \ln f_2.$$

Считая, что большая летучесть у второго компонента,

$$N_2^{\text{ж}} = x; N_2^{\text{п}} = y.$$

Индекс Ж означает, что вещество находится в жидкой фазе, индекс П – в паровой фазе.

Считаем растворы идеальными или близкими к ним. В уравнение Дюгема–Маргулеса вместо фугитивности подставляем давление:

$$N_1 d \ln P_1 = -N_2 d \ln P_2 ,$$

$$(1 - x) \frac{dP_1}{P_1} = -x \frac{dP_2}{P_2} ,$$

$$dP_1 = -\frac{x}{1 - x} \cdot \frac{P_1}{P_2} dP_2 .$$

По закону Дальтона:

$$P_2 = yP \text{ и } P_1 = (1 - y)P,$$

$$dP_1 = -\frac{x(1 - y)}{(1 - x)y} dP_2 ,$$

$$dP = dP_1 + dP_2,$$



$$dP = \left[1 - \frac{x(1-y)}{(1-x)y} \right] dP_2 ,$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{(1-x)y - x(1-y)}{(1-x)y} \cdot \frac{dP_2}{dx} = \frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dP_2}{dx} .$$

Уравнение Коновалова:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{y-x}{(1-x)y} \cdot \frac{dP_2}{dx} .$$

Первый закон Коновалова:

$$\frac{dP_2}{dx} > 0; \text{ если } \frac{dP}{dx} > 0, \text{ то } y > x .$$

Второй закон Коновалова:

$$\frac{dP}{dx} = 0, \text{ при } y = x .$$

Экстремальные точки на кривой общее давление пара–состав раствора (или на кривой температура кипения–состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара, т. е.

$$N_2^{\text{ж}} = N_2^{\text{п}}; N_1^{\text{ж}} = N_1^{\text{п}} .$$

Азеотропная смесь – смесь с равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз.



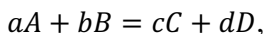
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

3.1. Формальная кинетика

3.1.1. Основные понятия и определения

Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических процессов.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из участников реакции (исходных веществ или продуктов) в единицу времени в единице объема:



$$W = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{d\tau}.$$

Механизм химической реакции – это определенная последовательность стадий протекания химической реакции.

В основу кинетики положено два постулата:

1) *о независимости протекания реакции*: в сложной многостадийной реакции скорость одной стадии не зависит от скоростей других стадий;

2) *основной постулат химической кинетики*: скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, взятых в соответствующих степенях.

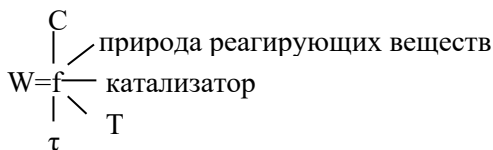
Основное кинетическое уравнение:

$$W = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}.$$

Проанализируем это уравнение:

1. Скорость химической реакции (W) зависит от концентрации, времени, температуры, катализаторов и природы реагирующих веществ:

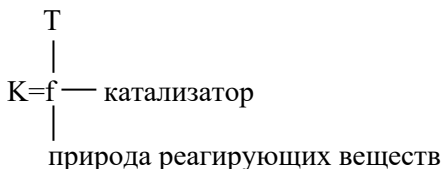




2. Константа скорости химической реакции (K) – это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равной единице. Константа скорости не зависит от концентрации и времени протекания реакции:

$$K \neq f(c, \tau),$$

но зависит от температуры, катализатора и природы реагирующих веществ:



3. Порядок реакции (n) – формальная величина – показатель степени при соответствующей концентрации в кинетическом уравнении: n_1 – порядок реакции по веществу А; n_2 – порядок реакции по веществу В; $n = n_1 + n_2$ – общий порядок реакции.

Химические реакции классифицируются по порядку реакции и по молекулярности.

Молекулярность – это число молекул, принимающих участие в одном элементарном акте взаимодействия. Молекулярность может иметь только целые положительные значения – мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные реакции.

Порядок и молекулярность совпадают, только если реакция протекает в одну стадию. Для каждой элементарной стадии процесса порядок и молекулярность совпадают.



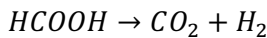
3.1.2. Кинетические уравнения различных порядков

3.1.2.1. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка

1) Реакции нулевого порядка ($n = 0$) – это реакции, скорость которых постоянна во времени, т. е. не зависит от концентрации реагирующих веществ:

а) когда для реакции берется большой избыток одного из реагирующих веществ, то считается, что порядок по нему равен нулю, т. е. скорость реакции не зависит от изменения концентрации этого вещества;

б) в случае гетерогенных процессов; для некоторых каталитических реакций на поверхности твердых катализаторов, например дегидрирование пареообразной муравьиной кислоты на поверхности металла:



$$W = k_{\text{эфф}} C_{\text{HCOOH}}^0 = k_{\text{эфф}},$$

где $n = 0$ – указывает на то, что реакция идет по сложному механизму.

$$W = kC^0 \rightarrow W = k;$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = k; \int k d\tau = \int -dC; k\tau = -C + \text{const},$$

$$\text{если } \tau \equiv 0 \rightarrow C \equiv \text{const}; C \equiv C_0; k\tau = -C + C_0.$$

Приведем кинетическое уравнение реакции нулевого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} (C - C_0).$$



$C = C_0 - k\tau$ – это уравнение является уравнением прямой в координатах C/τ только в том случае, если $k = const$ не зависит от времени (рис. 3.1). Размерность константы скорости для реакции нулевого порядка – моль/(л·время).

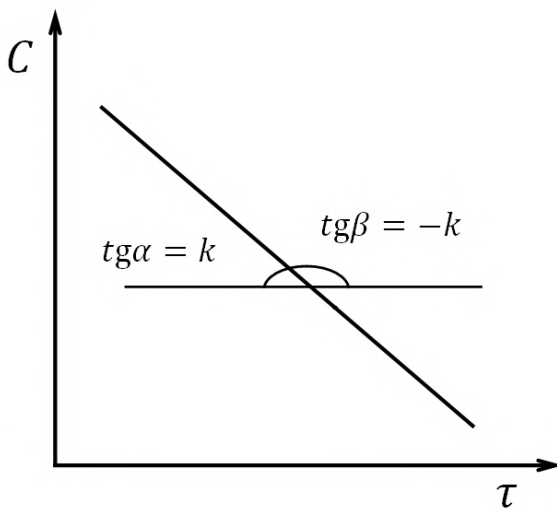


Рис. 3.1. Линеаризация кинетической кривой нулевого порядка

Время половинного превращения ($\tau_{1/2}$) – время, за которое реагирует половина взятого вещества:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \left(C_0 - \frac{C_0}{2} \right);$$

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}.$$

Для реакций нулевого порядка время половинного превращения прямо пропорционально начальной концентрации реагирующих веществ.



3.1.2.2. Кинетическое уравнение реакции первого порядка

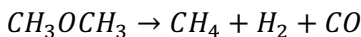
Реакции первого порядка ($n = 1$):

а) Простые (элементарные) мономолекулярные реакции:

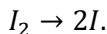


$$W = kC_A.$$

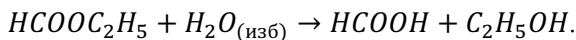
Разложение паров простых эфиров:



Разложение йода:



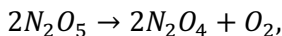
б) Бимолекулярные реакции при большом избытке одного из реагирующих веществ: в этом случае реакцию иногда называют реакцией псевдопервого порядка:



W зависит только от концентрации эфира:

$$W = k_{эфф} C_{HCOOC_2H_5}^1.$$

в) По законам реакций первого порядка протекают и многие сложные реакции:



$$W = k_{эфф} C_{N_2O_5}^1;$$

$$W = kC,$$

т. е.

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC,$$



$$\int k d\tau = \int -\frac{dC}{C}.$$

Кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C},$$

$$k\tau = \ln C_0 - \ln C, \rightarrow \ln C = \ln C_0 - k\tau.$$

При условии, что K не зависит от τ , получается линейная зависимость в координатах $\ln C = f(\tau)$ (рис. 3.2). Размерность константы скорости для реакции первого порядка – время⁻¹.

Время половинного превращения для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ (рис. 3.3).

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

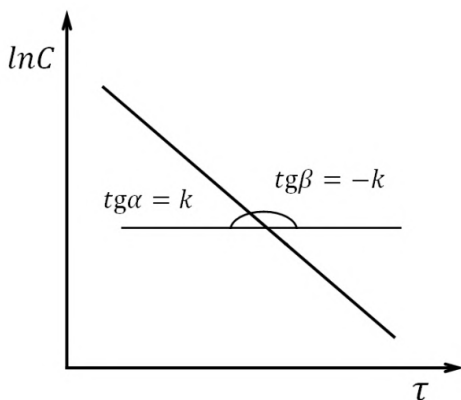


Рис. 3.2. Линеаризация кинетической кривой первого порядка



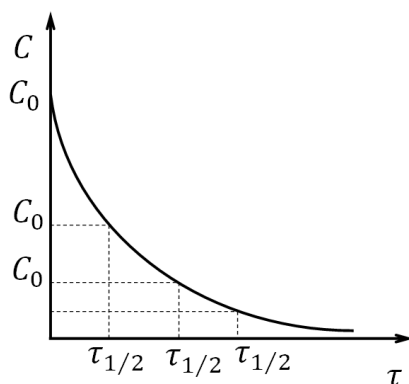


Рис. 3.3. Кинетическая кривая реакции первого порядка

3.1.2.3. Кинетическое уравнение реакции второго порядка

Реакции второго порядка ($n = 2$) – протекают простые бимолекулярные реакции:

а) $2A \rightarrow \text{продукты}$:

$$W = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^2;$$

б) $A + B \rightarrow \text{продукты}$:

$$W = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^1 C_B^1.$$

1. Если $C_{A0} = C_{B0}$, то и $C_A = C_B$,

$$W = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^2,$$

$$W = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2,$$

$$\int k d\tau = \int -\frac{dC}{C^2}.$$



Кинетическое уравнение реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

При условии, что K не зависит от τ получается линейная зависимость в координатах $1/C - \tau$ (рис. 3.4). Размерность константы скорости для реакции второго порядка – л/(моль·время).

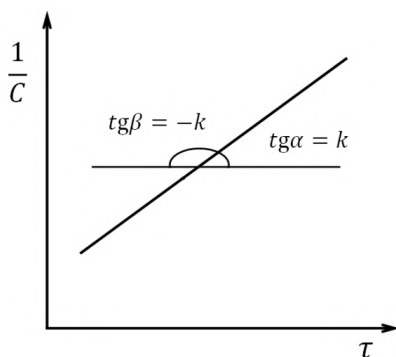


Рис. 3.4. Линеаризация кинетической кривой второго порядка

Время половинного превращения для реакции 2-го порядка обратно пропорционально начальной концентрации исходных веществ.

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}.$$

2. Если $C_{A_0} \neq C_{B_0}$, то для реакции $A + B \rightarrow P$

$$W = kC_A C_B ;$$

$$C_{A_0} \equiv a; C_{B_0} \equiv b; C_{P_\tau} \equiv x;$$

$$C_{A_\tau} = a - x; C_{B_\tau} = b - x.$$

$$-\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)(b - x); k d\tau = -\frac{dx}{(a - x)(b - x)}.$$



Кинетическое уравнение реакций второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

3.1.2.4. Кинетическое уравнение реакции третьего порядка

Реакции третьего порядка ($n = 3$) – протекают простые тримолекулярные реакции:

а) $A + B + C \rightarrow$ продукты:

$$W = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A C_B C_C;$$

б) $2A + B \rightarrow$ продукты:

$$W = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^2 C_B;$$

в) $3A \rightarrow$ продукты:

$$W = -\frac{1}{3} \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^3.$$
$$W = kC^3,$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^3, k d\tau = -\frac{dC}{C^3}.$$

Кинетическое уравнение для реакции третьего порядка:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right).$$



Размерность константы скорости для реакции третьего порядка – л²/(моль²·время). При условии, что K не зависит от τ получается линейная зависимость в координатах $1/C^2 - \tau$ (рис. 3.5):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k\tau.$$

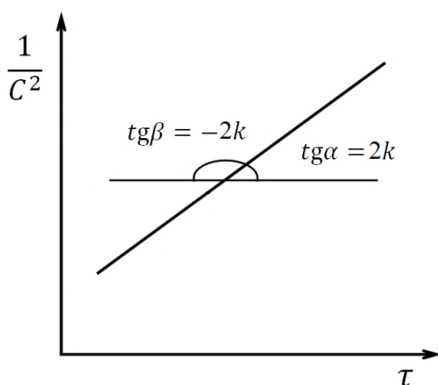


Рис. 3.5. Линеаризация кинетической кривой третьего порядка

Время половинного превращения для реакции 3-го порядка обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходных веществ:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}.$$

Таким образом, для реакций различных порядков получаем:

$$\begin{array}{lll} n = 0 & k = \frac{1}{\tau} (C - C_0), & \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{время}}; \\ n = 1 & k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, & \text{время}^{-1}; \\ n = 2 & k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right), & \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{время}}; \end{array}$$



$$n = 3 \quad k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right), \quad \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{время}}.$$

Так как константы скоростей имеют различную размерность, то некорректно сравнивать реакции разных порядков по константам скоростей.

3.1.3. Методы определения порядка реакции

Порядок реакции по виду уравнения определить невозможно, он определяется только из экспериментальных данных. Существуют несколько методов определения порядка реакции:

- 1) метод подстановки;
- 2) графический метод;
- 3) метод определения по времени половинного превращения;
- 4) метод Оствальда–Нойеса;
- 5) метод Вант-Гоффа;
- 6) метод избытков Оствальда.

1. Метод подстановки. Исходная предпосылка: константа скорости не зависит от времени протекания реакции. Поэтому мы подыскиваем такое кинетическое уравнение, при подстановке в которое экспериментальных данных, константа скорости от времени не зависит, т. е. $k \approx \text{const}$. Если такое уравнение не находится, следовательно – реакция дробного порядка и данным методом порядок не определяется.

2. Графический метод. Строим графики в системах координат: $C-\tau$, $\ln C-\tau$, $1/C-\tau$ и $1/C^2-\tau$, далее определяем такие координаты, в которых получается линейная зависимость, и определяем к какому порядку принадлежит реакция.

3. Метод определения по времени половинного превращения. Время половинного превращения для реакции нулевого порядка прямо пропорционально начальной концентрации, для реакции 1-го порядка не зависит от начальной концентрации, для реакции 2-го порядка – обратно пропорционально начальной концентрации и для реакции 3-го порядка – квадрату начальной концентрации. Подставляя экспериментальные данные начальной концентрации исходных веществ и время



половинного превращения в соответствующие уравнения: можно определить порядок реакции.

Для подтверждения правильности сделанного нами вывода рассчитываем константу скорости реакции из уравнения времени половинного превращения, критерием правильности является независимость констант от времени:

$$\begin{aligned} n = 0, \quad k &= \frac{C_0}{2\tau_{1/2}}; \\ n = 1, \quad k &= \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}; \\ n = 2, \quad k &= \frac{1}{C_0 \tau_{1/2}}; \\ n = 3, \quad k &= \frac{3}{2C_0^2 \tau_{1/2}}. \end{aligned}$$

4. *Метод Оствальда–Нойеса.* Время полупревращения для реакций различных порядков можно выразить как

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}.$$

Если выразить для химической реакции время полупревращения для двух начальных концентраций C_0^* и C_0^{**} , то получим

$$\tau_{1/2}^* = \frac{const}{[C_0^*]^{n-1}}; \quad \tau_{1/2}^{**} = \frac{const}{[C_0^{**}]^{n-1}}.$$

Поделим $\tau_{1/2}^*$ на $\tau_{1/2}^{**}$; константы при этом сократятся:

$$\frac{\tau_{1/2}^*}{\tau_{1/2}^{**}} = \frac{[C_0^{**}]^{n-1}}{[C_0^*]^{n-1}} = \left(\frac{C_0^{**}}{C_0^*} \right)^{n-1}.$$



Прологарифмируем уравнение

$$\ln\left(\frac{\tau_{1/2}^*}{\tau_{1/2}^{**}}\right) = (n-1)\ln\left(\frac{C_0^{**}}{C_0^*}\right); \quad n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_{1/2}^*}{\tau_{1/2}^{**}}\right)}{\ln\left(\frac{C_0^{**}}{C_0^*}\right)}.$$

Графический вариант метода:

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}; \quad \ln\tau_{1/2} = \ln(const) - (n-1)\ln C_0.$$

Получаем линейную зависимость (рис. 3.6): $\ln\tau_{1/2} = f(\ln C_0)$.

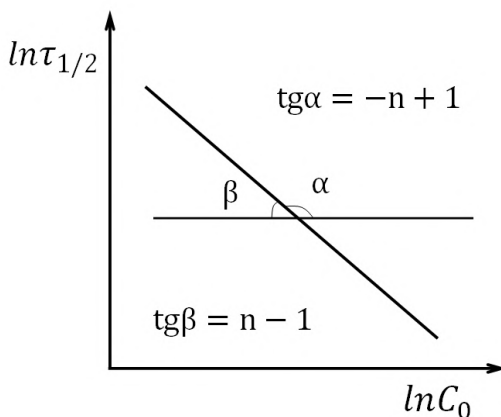


Рис. 3.6. Графический вариант метода определения порядка реакции по времени полупревращения

5. Метод Вант-Гоффа. Данный метод наиболее удобен при определении дробных порядков химических реакций:

$$W = kC^n,$$

$$W \neq \frac{dC}{d\tau}.$$



На рис. 3.7 приведена кинетическая кривая химической реакции. Имеем:

$$W_1 \text{ при } C_1, \text{ тогда } W_1 = kC_1^n;$$

$$W_2 \text{ при } C_2, \text{ тогда } W_2 = kC_2^n.$$

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{C_1^n}{C_2^n} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n,$$

$$\ln\left(\frac{W_1}{W_2}\right) = n \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right).$$

$$n = \frac{\ln W_1 - \ln W_2}{\ln C_1 - \ln C_2}.$$

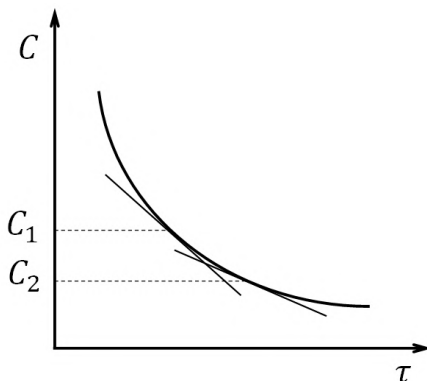


Рис. 3.7. Кинетическая кривая химической реакции

6. *Определение временного порядка реакции.* В случае если продукты реакции или промежуточные соединения принимают участие в процессе, то механизм реакции со временем меняется, следовательно, меняется и порядок реакции. Определить зависимость порядка реакции от времени можно следующим образом:

$$\ln W = \ln k + n \cdot \ln C.$$



Если $n \neq f(\tau)$, то в координатах $\ln W - \ln C$ мы получаем прямую линию, наклон которой неизменен по времени протекания реакции (рис. 3.8а). Если $n = f(\tau)$, мы получаем веер прямых с различными углами наклона (рис. 3.8б).

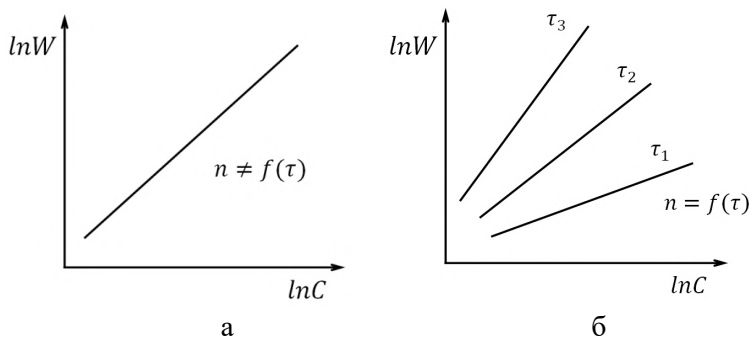


Рис. 3.8. Зависимость порядка химической реакции от времени:
а – $n \neq f(\tau)$; б – $n = f(\tau)$

7. Метод избытков Оствальда. Для определения порядка реакции берется большой избыток одного из реагирующих веществ, тогда порядок по нему становится равным нулю и общий порядок определяется по другому веществу. Затем прием повторяется по отношению к другому веществу и определяется порядок по первому веществу.

Суммарный порядок равен сумме частных порядков:

$$W = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}.$$

1. Избыток А $n_1 = 0$ Определяем n_2 (метод 1–4).
 2. Избыток В $n_2 = 0$ Определяем n_1 (метод 1–4).
- $n = n_1 + n_2$, где n – общий порядок реакции.

3.2. Сложные реакции

К ним относятся:

- 1) обратимые: $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B$;



2) параллельные: $B \leftarrow A \rightarrow C$;

3) последовательные: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow P$.

3.2.1. Последовательные реакции

Вывод кинетического уравнения последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.

Метод основан на том, что концентрации промежуточных веществ в какой-то момент времени постоянны, т. е. скорость, рассчитываемая по этому веществу, приравнивается к нулю. Т. е. мы переводим дифференциальное уравнение в алгебраическое.

Алгоритм составления кинетического уравнения:

1. Расписываем механизм данной реакции по стадиям.

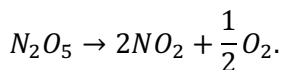
2. Выбираем промежуточное соединение (как правило, самое неустойчивое).

3. Записываем скорость по данному веществу, используя следующий прием: на стадиях, где это вещество образуется, кинетическое уравнение записываем со знаком «+», а там, где оно расходуется, со знаком «-».

4. Суммарную скорость приравниваем к нулю.

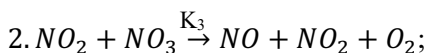
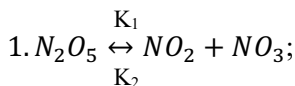
5. Составляем выражение для концентрации промежуточного вещества.

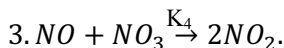
6. Это выражение подставляем в кинетическое уравнение скорости определяющей (лимитирующей) стадии. Например:



$$W = kC_{N_2O_5}.$$

Механизм реакции:





$$\frac{dC_{NO_3}}{d\tau} = k_1 C_{N_2O_5} - k_2 C_{NO_2} C_{NO_3} - k_3 C_{NO_2} C_{NO_3} - k_4 C_{NO} C_{NO_3} = 0.$$

$$C_{NO_3} = \frac{k_1 C_{N_2O_5}}{k_2 C_{NO_2} + k_3 C_{NO_2} + k_4 C_{NO}},$$

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = k_3 C_{NO_2} C_{NO_3} - k_4 C_{NO} C_{NO_3} = 0,$$

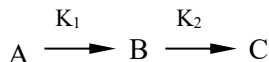
$$C_{NO} = \frac{k_3 C_{NO_2} C_{NO_3}}{k_4 C_{NO_3}} = \frac{k_3}{k_4} C_{NO_2}.$$

Подставляем полученные значения в кинетическое уравнение третьей стадии, тогда

$$W = k_4 \frac{k_3}{k_4} C_{NO_2} \frac{k_1 C_{N_2O_5}}{(k_2 + k_3) C_{NO_2} + k_4 C_{NO}} = k_3 \frac{k_1 C_{N_2O_5}}{(k_2 + 2k_3) + k_4 C_{NO}},$$

$$W = \frac{k_1 k_3}{k_2 + 2k_3} \cdot C_{N_2O_5}.$$

Кинетические уравнения последовательной реакции:



Обозначим $C_{A(\tau)} \equiv a - x$; $C_{B(\tau)} \equiv x - y$; $C_{C(\tau)} \equiv y$.

$$-\frac{d(a-x)}{d\tau} = k_1(a-x); \quad -\frac{d(x-y)}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2(x-y);$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y).$$



Кинетические кривые для последовательных реакций представлены на рис. 3.9.

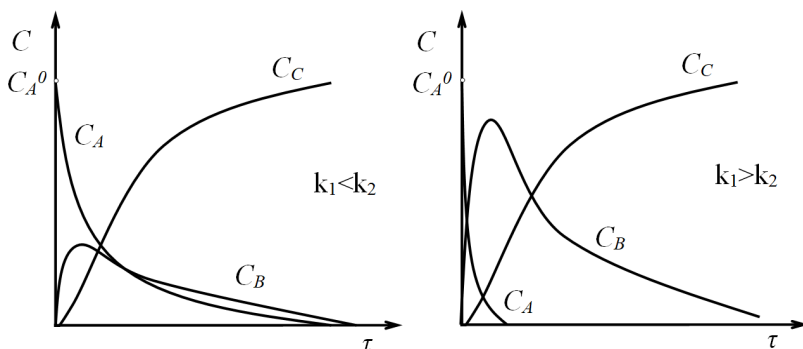


Рис. 3.9. Кинетические кривые последовательной мономолекулярной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$

Время, за которое достигается максимальное значение концентрации В, называют τ_{MAX} , оно зависит от соотношения k_1 и k_2 :

$$\tau_{MAX} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}.$$

3.2.2. Обратимые реакции

Химические реакции, протекающие одновременно в прямом и обратном направлениях, называются *обратимыми*.



Обозначим $C_A^0 \equiv a$; $C_{B(\tau)} \equiv x$; $C_{A(\tau)} \equiv a - x$, тогда

$$W = k_1(a - x) - k_2x,$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2x = k_1a - k_1x - k_2x = k_1a - x(k_1 + k_2).$$

Проинтегрируем:

$$\int \frac{dx}{k_1 a - x(k_1 + k_2)} = \int d\tau.$$

Кинетическое уравнение обратимой реакции:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - x(k_1 + k_2)}$$

Связь константы скорости с равновесной концентрацией. В момент равновесия $W_1 = W_2$, тогда

$$k_1(a - x) = k_2 x,$$

$$k_1 a = k_2 x + k_1 x = (k_1 + k_2)x,$$

$$x \equiv x_{\text{равновесное}},$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - x(k_1 + k_2)} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(k_1 + k_2) \cdot x_p}{(k_1 + k_2) \cdot x_p - x(k_1 + k_2)} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}.$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}.$$

Связь равновесной концентрации с константой равновесия определяется по уравнениям:

$$k_1 a = k_1 x_p + k_2 x_p,$$

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

$$x_p = \frac{K \cdot a}{1 + K}.$$

Кинетические кривые для обратимых реакций представлены на рис. 3.10.



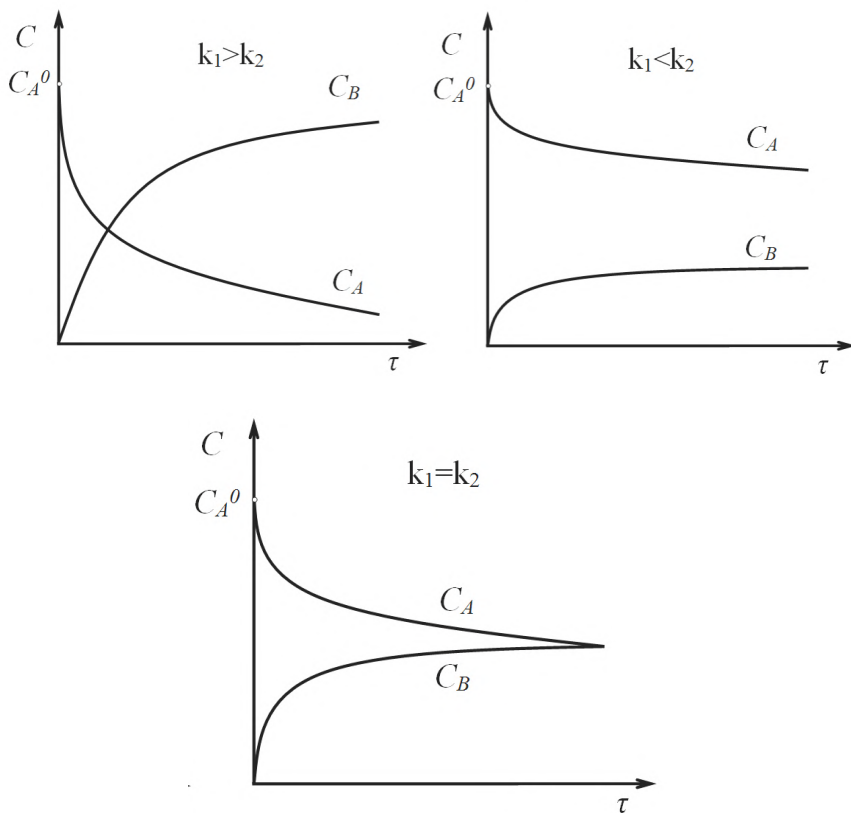
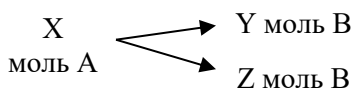
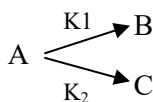


Рис. 3.10. Кинетические кривые обратимой мономолекулярной реакции

3.2.3. Параллельные реакции



Обозначим $C_A^0 \equiv a$, тогда

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x); \quad \frac{dy}{d\tau} = k_1(a - x); \quad \frac{dz}{d\tau} = k_2(a - x);$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dy}{d\tau} + \frac{dz}{d\tau}.$$

Кинетическое уравнение параллельной реакции:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x},$$

$$k_1 = \frac{y}{x} \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}; \quad k_2 = \frac{z}{x} \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Кинетические кривые для параллельных реакций представлены на рис. 3.11.

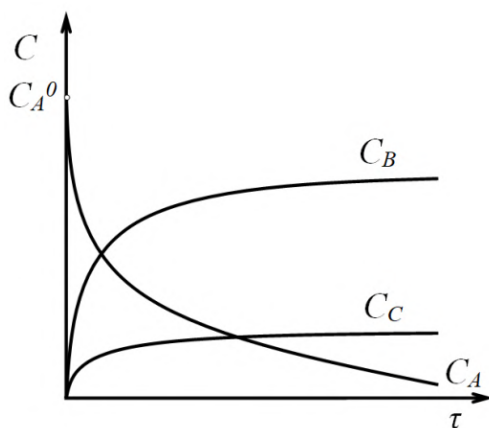


Рис. 3.11. Кинетические кривые параллельной мономолекулярной реакции



3.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Температурная зависимость для простых реакций выражается правилом Вант-Гоффа: *при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза.*

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma = 2 \div 4,$$

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Правило Вант-Гоффа применимо в интервале температур 10–400 °С. Правило Вант-Гоффа в случае изменения температуры более чем на 10° выражается:

$$\frac{K_{T+M \cdot 10}}{K_T} = \gamma^M,$$

где M – коэффициент, кратный 10.

Для любого интервала температур:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Более точно зависимость скорости реакции от температуры определяется *уравнением Аррениуса*:

$$K = A e^{-\frac{B}{T}},$$

где $A \equiv K_0$; $B \equiv E/R$; K_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; E_A – энергия активации.

Тогда

$$K = K_0 e^{-E_A/RT}.$$



Для реакции $A + B \rightarrow C + D$ зависимость изменения энергии вдоль пути реакции можно представить следующим образом (рис. 3.12): U_1 – внутренняя энергия исходных веществ; U_2 – внутренняя энергия продуктов реакции; E_1 – энергия активации прямой реакции; E_2 – энергия активации обратной реакции.

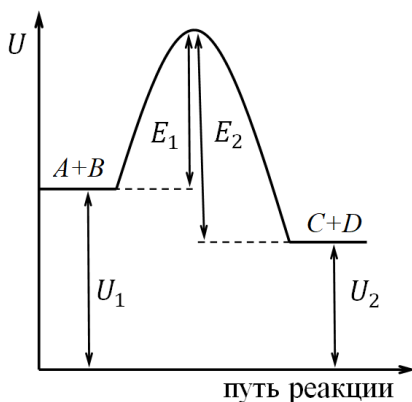


Рис. 3.12. Энергетические изменения в ходе реакции

$$U_1 - U_2 = E_2 - E_1 ,$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = E_1 - E_2 .$$

3.3.1. Термодинамический вывод уравнения Аррениуса

Уравнение изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} .$$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}; \Delta U = E_1 - E_2 ,$$

тогда

$$\frac{d\ln(k_1/k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2};$$
$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}; \quad \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}.$$

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

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

Проинтегрируем по температуре:

$$\int d\ln K = \int \frac{E}{RT^2} dT.$$

В случае, если $E \neq f(T)$, то $\ln K = -E/RT + \text{const}$, $\text{const} \equiv \ln K_0$.

Уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT}.$$

Уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме:

$$K = K_0 e^{-E/RT}.$$

3.3.2. Определение энергии активации

Так как в уравнение Аррениуса входят две неизвестные величины (K и E), то для нахождения этих величин мы должны составить как минимум два уравнения, т. е. нам необходимо знать значения двух констант скоростей при двух температурах.



Алгебраический способ определения:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{RT^2} dT,$$

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

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

Графический способ определения:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT}.$$

Если $E \neq f(T)$, то в координатах $\ln K - 1/T$ получаем линейную зависимость (рис. 3.13).

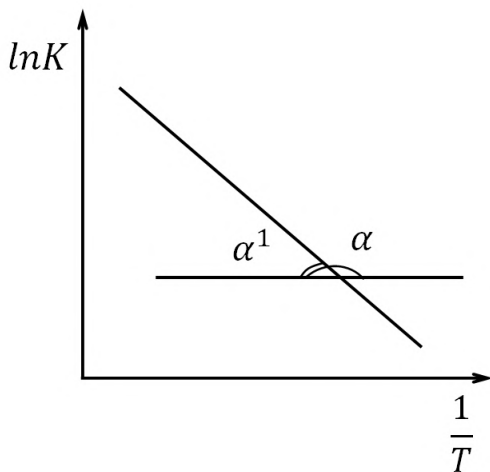


Рис. 3.13. Зависимость $\ln K$ от $1/T$



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

$$\operatorname{tg} \alpha^1 = E/R,$$

$$E = R \operatorname{tg} \alpha^1.$$

Энергия активации, рассчитанная из экспериментальных данных, называется *экспериментальной*, или *эффективной*, энергией активации.

3.3.3. Связь уравнения Аррениуса с правилом Вант-Гоффа

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma, K = K_0 e^{-E/RT},$$

$$K_T = K_0 e^{-E/RT},$$

$$K_{T+\Delta T} = K_0 e^{-E/R(T+\Delta T)},$$

$$K_{T+\Delta T} = K_0 e^{-E/R(T+\Delta T)},$$

$$K_{T+\Delta T} = e^{-E/R(T+\Delta T)+E/RT},$$

$$\Delta T \ll T;$$

$$\Delta T = 10.$$

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = e^{10E/RT} = \gamma.$$

Правило Вант-Гоффа не соблюдается в следующих случаях:

1. $E = 0 \rightarrow \gamma = 1;$
2. $T \rightarrow \infty \gamma = 1;$
3. $T \rightarrow 0.$



Применение уравнения Аррениуса для сложных реакций

Так как уравнение Аррениуса имеет экспоненциальный вид, то для сложных реакций такую же зависимость от температуры будем иметь только в том случае, если константа скорости сложной реакции равна произведению констант составляющих ее стадий или частному констант составляющих ее стадий:

$$K = K_1 K_2 ; K = \frac{K_1}{K_2}.$$

3.4. Теории химической кинетики

3.4.1. Теория активных столкновений

Основные предпосылки *теории активных столкновений* (ТАС):

- 1) молекулы представляют в виде сферических частиц;
- 2) для того чтобы произошло взаимодействие, необходимо столкновение;
- 3) к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, которые обладают определенной энергией.

В основу этой теории положено два учения: молекулярно-кинетическая теория и теория Больцмана.

Вывод уравнения ТАС:

$$Z = 2D^2 n^2 \sqrt{\pi RT/M},$$

где Z – общее число столкновений; D – эффективный диаметр; M – молекулярная масса.

Число столкновений активных молекул:

$$Z_A = Z e^{-E/RT}.$$

где Z_A – число активных столкновений.



Доля активных столкновений:

$$\frac{Z_A}{Z} = e^{-E/RT}.$$

Для реакции $2A \rightarrow P$ скорость реакции будет равна удвоенному количеству активных столкновений:

$$W = 2Z_A = 4D^2 n^2 \sqrt{\pi RT/M} e^{-E/RT},$$

$$K = Z e^{-E/RT}.$$

Константа, рассчитанная по этому уравнению, не дает совпадения с экспериментальными данными. Для корректировки в это уравнение вводят *стерический фактор P*.

Уравнение Аррениуса с точки зрения ТАС:

$$K = p Z e^{-E/RT}.$$

E – абсолютная энергия активации (истинная).

$$E_{\text{эф}} = E_{\text{абс}} + 0,5RT.$$

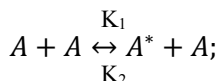
Факты, которые не объясняет ТАС:

1. Не дает метода теоретического расчета энергии активации.
2. Не объясняет особенности протекания реакции в растворах.
3. Не объясняет природы стерического фактора.

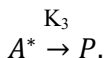
Мономолекулярные реакции с точки зрения ТАС. Теория Линдемана

Согласно теории Линдемана мономолекулярное превращение является сложным процессом, состоящим из бимолекулярной стадии активации и мономолекулярного превращения активных частиц:

1 стадия – активация:



2 стадия – превращение:



Вывод кинетического уравнения:

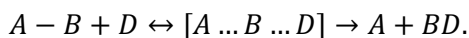
$$W = k_1 C_A^2 - k_2 C_A^* C_A - k_3 C_A^* = 0,$$

$$C_A^* = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 C_A + k_3} \rightarrow W = \frac{k_3 k_1 C_A^2}{k_2 C_A + k_3}.$$

1. C_A – очень маленькая: $W = k_1 C_A^2$, $n = 2$
(в знаменателе пренебрегают $k_2 C_A$ относительно k_3);
2. C_A – очень большая: $W = (k_3 k_1 / k_2) \cdot C_A$, $n = 1$
(в знаменателе пренебрегают k_3 относительно $k_2 C_A$);
3. C_A – средняя, $1 < n < 2$.

3.4.2. Теория активированного комплекса

Основное положение теории активированного комплекса (ТАК): в результате химической реакции происходит изменение межъядерных расстояний, при этом существует некоторая промежуточная конфигурация атомов, которая является критической для данного процесса. Если система ее достигла, то имеется большая вероятность того, что реакция будет завершена. Эта критическая конфигурация, имеющая избыток энергии по сравнению с энергией реагирующих частиц, получила название *активированного комплекса* или *переходного состояния*:



На рис. 3.14 приведены энергетические изменения в ходе химической реакции: E_1 – энергия связи BD без A, E_2 – энергия связи AB без D; E_3 – энергия связи переходного состояния; E_4 – энергия свободных атомов; $E_3 - E_2 = E_{\text{активации}}$; $E_2 - E_1 = \Delta H$; $E_4 - E_2$ – энергия разрыва связи AB.



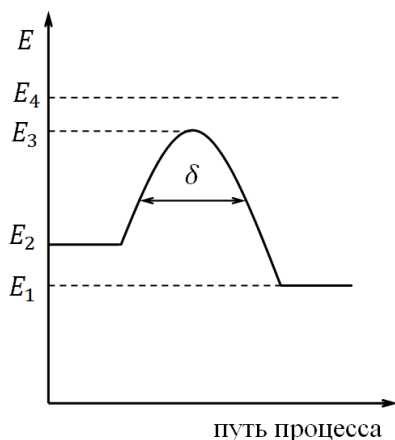


Рис. 3.14. Энергетические изменения в ходе химической реакции

Так как энергия разрыва связи $E_4 \gg E_{\text{активации}}$, то реакция протекает с образованием активированного комплекса без предварительного разрыва связей.

Вывод уравнения теории активированного комплекса:

$$W_{\text{ПР}} = \chi C_{\text{AK}^*} V^* \delta^{-1},$$

где C_{AK^*} – концентрация активированного комплекса; δ – расстояние, которое проходит активированный комплекс; χ – трансмиссионный коэффициент, показывающий какая доля активированных комплексов переходит в продукты реакции; V^* – средняя скорость прохождения активированного комплекса через барьер:

$$V^* = \sqrt{\frac{k_B T}{2m^* \pi}},$$



$$W = k C_A C_B \rightarrow k = \frac{W}{C_A C_B}, k = C_{\text{AK}^*} \chi \sqrt{\frac{k_B T}{2m^* \pi}} \delta^{-1} / C_A C_B.$$



Уравнение Эйринга:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^*.$$

$$\Delta G^* = -RT \ln K^*, \Delta G^* = \Delta H - T \Delta S,$$

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{(-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R)}.$$

Подставляя это выражение в уравнение Эйринга, получаем основное уравнение теории активированного комплекса:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}}.$$

Физический смысл энтропии активации

$S_{\text{активации}}$ — это изменение энтропии при образовании активированного комплекса.

$$\Delta S^* = S_{\text{комплекса}} - S_{\text{исх. в-в.}}$$

ΔS^* не связана с ΔS реакции.

Физический смысл энтальпии активации

Прологарифмируем уравнение Эйринга:

$$\ln k = \ln \chi \left(\frac{k_B}{h} \right) + \ln T + \ln K^*.$$

Возьмем дифференциал по T :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln T}{dT} + \frac{d \ln K^*}{dT};$$

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2};$$

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



$$\frac{E}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^*}{RT^2},$$

умножим на RT^2 :

$$E_{\text{эф.}} = \Delta H^* + RT.$$

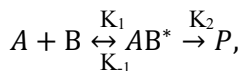
Так как $RT \ll \Delta H$ и E , то $E \approx \Delta H^*$.

3.5. Реакции в растворах

Существует три типа реакций в растворах:

- 1) скорость реакции не меняется в зависимости от среды;
- 2) скорость реакции зависит от среды;
- 3) реакции в растворах сильных электролитов.

3.5.1. Протекание реакции с точки зрения теории активных столкновений



$$W = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_{AB^*} - k_2 C_{AB^*} = 0.$$

Отсюда концентрация вещества AB^* равна

$$C_{AB^*} = \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2},$$

$$W = \frac{k_1 k_2 C_A C_B}{k_{-1} + k_2},$$



следовательно

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

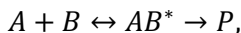
Предположим, что:

а) $k_{-1} \gg k_2$, тогда $K = (k_1/k_{-1})k_2 = K_{\text{равн.}} k_2$. В этом случае скорость определяющей является вторая стадия.

б) $k_2 \gg k_{-1}$, тогда $K = k_1$. В этом случае скорость определяющей является стадия подхода А и В, которая определяется физическими свойствами среды (диффузией и вязкостью), т. е. ТАС не дает особых отличий протекания реакций в растворах.

3.5.2. Протекание реакции с точки зрения теории активированного комплекса

В основе этой теории лежит уравнение Эйринга:



$$K = \chi \frac{kT}{h} K^*,$$

$$K^* = \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B}.$$

Для реакций в растворе, учитывая взаимодействие молекул с растворителем, мы должны вместо величины *концентрации* подставить величину *активности*:

$$K^* = \frac{a_{AB^*}^*}{a_A a_B}, \quad a = \gamma c.$$

$$K = \chi \frac{kT}{h} \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B},$$



где

$$\chi \frac{kT}{h} \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B} = K_\Gamma,$$

тогда получаем уравнение Бренстеда–Бьеррумма:

$$K_{\text{раствора}} = K_\Gamma \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}.$$

Для мономолекулярных реакций:



Предполагаем, что $\gamma_A \approx \gamma_{A^*}$, тогда:

$$K_{\text{раствора}} = K_\Gamma \frac{\gamma_{A^*}}{\gamma_A},$$

$$K_{\text{раствора}} = K_\Gamma.$$

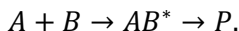
Скорость мономолекулярной реакции не зависит от характера среды (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Зависимость скорости мономолекулярной реакции от среды

Реакция	Среда	$K \cdot 10^5$
Разложение N_2O_5	Газовая фаза	3,4
	Хлороформ	3,7
	Дихлорэтан	4,2
	Нитроэтан	3,4
	$Br_2(\text{ж})$	4,1

Для бимолекулярных реакций:



$$K_\Gamma = K_{\text{раствора}} \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^*}}.$$



Если предположить, что $\gamma_A \approx \gamma_B \approx \gamma_{AB^*}$, то вышеприведенное уравнение будет иметь вид

$$K_{\Gamma} = K_{\text{раствора}} \cdot \gamma.$$

3.5.3. Реакции в растворах электролитов

Уравнение Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma = -Az^2 \sqrt{J}.$$

Проинтегрируем уравнение Бренстеда–Бьеррумма:

$$\frac{K_{\text{раствора}}}{K_{\Gamma}} = \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}.$$

$$\lg K_{\text{раствора}} - \lg K_{\Gamma} = \lg \gamma_{AB^*} - \lg \gamma_A - \lg \gamma_B.$$

Подставляем полученное выражение в уравнение Дебая–Хюккеля:

$$\lg \frac{K_{\Gamma}}{K_{\text{раствора}}} = -A\sqrt{J} - Z_A^2 + Z_B^2 + (Z_A + Z_B)^2.$$

Уравнение реакции в растворах электролитов

$$\lg \frac{K_{\Gamma}}{K_{\text{раствора}}} = 2AZ_A Z_B \sqrt{J}$$

На рис. 3.15 представлено три случая влияния ионной силы раствора на скорость реакции в растворе:

- 1) *случай I* – одноименные заряды « Z_A и Z_B »;
- 2) *случай II* – незаряженные частицы одного из веществ;
- 3) *случай III* – разноименные заряды Z_A и Z_B .

Более сложная зависимость дается уравнением Гаммета.



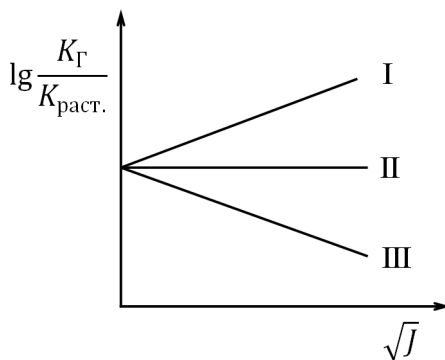
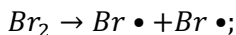


Рис. 3.15. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции в растворе

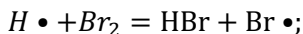
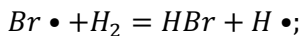
3.6. Цепные реакции

Цепные реакции делятся на разветвленные и неразветвленные. Для всех цепных реакций характерны следующие стадии процесса:

1) зарождение цепи:



2) рост цепи:

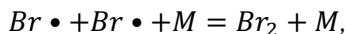


3) обрыв цепи:

а) столкновение о стенки сосуда:



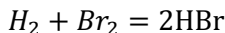
б) *тройное столкновение:*



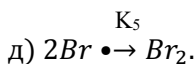
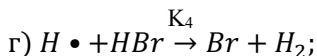
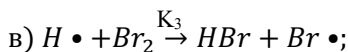
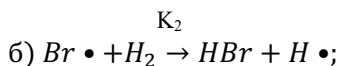
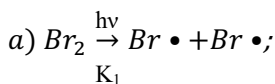
где M – получает энергию от Br .

Кинетика цепных реакций

1) *Неразветвленные реакции.* Распишем реакцию



по стадиям:



Выведем кинетическое уравнение:

$$dC_{Br \bullet} / d\tau = k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br \bullet} C_{H_2} + k_3 C_H C_{Br_2} + k_4 C_H C_{HBr} - k_5 C_{Br \bullet}^2;$$

$$dC_{H \bullet} / d\tau = k_2 C_{Br \bullet} C_{H_2} - k_3 C_H C_{Br_2} - k_4 C_H C_{HBr} = 0;$$

$$k_1 C_{Br_2} - k_5 C_{Br \bullet}^2 = 0 \rightarrow C_{Br \bullet} = \left(\frac{k_1}{k_5} C_{Br_2} \right)^{1/2};$$

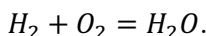


$$\text{и } C_{H\bullet} = k_2 C_{Br\bullet} C_{H_2} / (k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}).$$

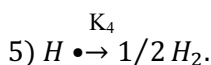
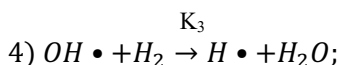
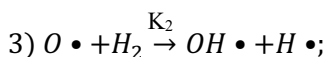
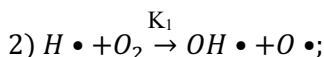
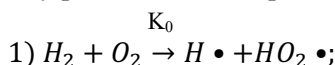
Отсюда выведем уравнение скорости реакции:

$$W = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \cdot C_{Br_2}^{1/2} C_{H_2} / (k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}).$$

2) *Разветвленные реакции.* Примером таких реакций является реакция водорода с кислородом:



Эту реакцию можно разбить на стадии:



В данной реакции: уравнение 1 – зарождение цепи; уравнения 2–4 – развитие цепи, уравнение 5 – обрыв цепи.

Обозначим n_0 – количество частиц при зарождении цепи;

$$C_{H\bullet} + C_{OH\bullet} + C_{O\bullet} = n, C_{H\bullet} \gg C_{OH\bullet}, C_{O\bullet}.$$

Тогда кинетическое уравнение имеет вид

$$dn/d\tau = n_0 + n(k_1 C_0 - (k_4 + k_5 C_0)) = n_0 + n(f - g) = n_0 + n\varphi,$$

где f – фактор роста цепи; g – фактор обрыва цепи; $\varphi = f - g$.



Уравнение Семенова:

$$dn/d\tau = n_0 + n(f - g).$$

Анализ уравнения Семенова

Рассмотрим стационарные процессы:

т. е. $g > f$, $dn/d\tau = 0$, тогда $n_0 - ng = 0$.

Рассмотрим разветвленные процессы:

т. е. $f \gg g$, $dn/d\tau \neq 0$, $dn/d\tau = n_0 + nf$, тогда: $n = n_0 + e^{f\tau}$.

На рис. 3.16 представлено изменение числа активных частиц во времени.



Рис. 3.16. Изменение числа активных частиц во времени

На рис. 3.17 приведены пределы самовоспламенения и взрываемости цепной реакции, где P_1 – нижний предел взрываемости, P_2 – верхний предел взрываемости.

Ниже нижнего предела и выше верхнего предела преобладают процессы обрыва цепи. P_1 и P_2 зависят от разных факторов. P_1 обусловлен столкновением молекул со стенкой сосуда. $P_1=f$ (формы и материала сосуда), $P_1 \neq f(T)$. P_2 обусловлен тройными столкновениями, $P_2=f$ (температуры, наличия примесей).

Особенности цепных реакций:

- 1) теоретически рассчитанная скорость реакции не совпадает с экспериментальной;
- 2) скорость реакции зависит от формы и материала сосуда;
- 3) на скорость реакции влияет наличие примесей;
- 4) существование нижнего и верхнего пределов взрываемости.



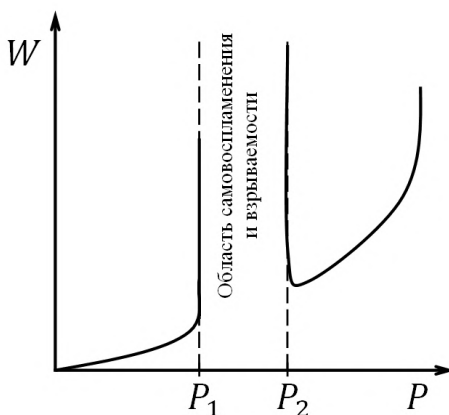


Рис. 3.17. Зависимость скорости разветвленной цепной реакции от давления

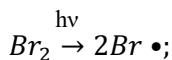
3.7. Фотохимические реакции

Фотохимические реакции – реакции, протекающие под действием света. Фотохимические реакции подразделяются на первичные (световые) и вторичные (темновые) процессы.

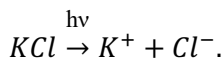
3.7.1. Типы фотохимических реакций

1. *Фотодиссоциация*:

а) распад на молекулы или радикалы:

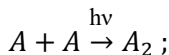


б) распад на ионы:

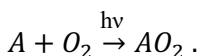


2. Фотоприсоединение:

а) димеризация:

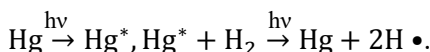


б) фотоокисление:



3. Фотоизомеризация: цис $\xrightarrow{h\nu}$ транс.

4. Фотосенсибилизация:



Hg^* – сенсибилизатор.

5. Поглощение CO_2 : хлорофилл $\xrightarrow{h\nu}$ хлорофилл*;

хлорофилл* + CO_2 + $H_2O \xrightarrow{h\nu}$ углеводы + O_2 + хлорофилл.

6. Фотография.

3.7.2. Законы фотохимии

Закон Гротгуса–Дрепера. Химическое превращение осуществляется только теми квантами света, которые могут быть поглощены данным веществом.

Закон эквивалентности Эйнштейна. Один квант света инициирует только одну молекулу:

$$E \approx 1/\lambda$$

Количественной характеристикой фотохимических реакций является квантовый выход:



$$\gamma = \frac{n(\text{мол}^*)}{n(h\nu)},$$

где $n(\text{мол}^*)$ – количество активных молекул; $n(h\nu)$ – количество квантов света, которые при этом поглотились.

$$\gamma_{\text{теор}} = 1.$$

Отклонение квантового выхода γ от единицы связано с протеканием вторичных реакций (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Отклонение квантового выхода от единицы

$\gamma < 1$	$\gamma \gg 1$
Квант света поглощается другим веществом. Протекание побочных реакций. Протекание обратимых реакций.	Протекание цепных реакций.

3.7.3. Кинетика фотохимических реакций

Закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l},$$

где I_0 – интенсивность падающего света; c – концентрация; ε – коэффициент поглощения; I – интенсивность света, прошедшего в веществе путь l .

Основное уравнение фотохимических реакций:

$$\Delta I = I_0 - I = I_0 - I e^{-\varepsilon c l} = I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l}).$$

Анализ уравнения:

$$c \gg \Delta I = I_0, -\frac{dc}{d\tau} = k I_0, n = 0;$$



$$C \ll e^{-\varepsilon cl} \approx -\varepsilon cl, \Delta I = I_0 \varepsilon cl, -\frac{dc}{d\tau} = k I_0 \varepsilon cl;$$

$$k I_0 \varepsilon l = k',$$

тогда

$$-\frac{dc}{d\tau} = k' c, n = 1.$$

3.7.4. Зависимость фотохимических реакций от температуры

Для реакций $\frac{k_{10+T}}{k_T} = \gamma = 2 \dots 4$.

Для фотохимических реакций $\gamma_{\text{ФХР}} = 1 \dots 1,5$, то есть скорость фотохимической реакции практически не зависит от температуры.

Фотохимические реакции подразделяются на две группы:

- 1) первичные: $W = f(\lambda, I_0)$, $W \neq f(T)$;
- 2) вторичные: сюда входят преимущественно цепные реакции $W \neq f(T)$.

3.8. Гетерогенные процессы

Гетерогенные процессы – такие процессы, которые протекают на границе раздела фаз.

Все гетерогенные процессы протекают в 5 стадий:

- 1) подвод вещества к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбция;
- 3) химический процесс;
- 4) десорбция;
- 5) отвод вещества.

1-я и 5-я стадии описываются законами диффузии, 2–4 стадии – законами кинетики.



Скорость всего процесса определяется лимитирующей (самой медленной) стадией. По характеру лимитирующей стадии определяется область протекания реакции в целом. Если лимитирующей является 1-я и 5-я стадия, то говорят, что процесс протекает в диффузионной области, если 3-я стадия – то в кинетической области.

3.8.1. Диффузия

Диффузия – процесс самопроизвольного выравнивания концентраций.

Условие протекания диффузии: $C_1 > C_2$.

Направление процесса: $C_1 \rightarrow C_2$.

Предел протекания: $C_1 = C_2$.

Движущей силой диффузии является градиент концентрации dc/dx .

Диффузия может быть:

1) *стационарной*: $\text{grad}(c) \neq f(\tau)$, где τ – время (подчиняется первому закону Фика);

2) *нестационарной*: $\text{grad}(c) = f(\tau)$, где τ – время (подчиняется второму закону Фика).

Первый закон Фика:

$$dm = -DSd\tau \frac{dc}{dx},$$

Где dm – масса вещества, прошедшая за время $d\tau$ через площадь сечением dS с $\text{grad}(c) = \frac{dc}{dx}$, D – коэффициент диффузии.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, D = f(T, \eta);$$



$$\frac{D_{T+10}}{D_T} = \gamma = 1 \div 1,5;$$

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx}.$$

Условия стационарной диффузии:

$$\frac{dc}{dx} \neq f(\tau) \text{ и } \frac{dm}{d\tau} = 0.$$

Второй закон Фика:

$$\frac{dc}{dx} \neq const, \frac{dm}{d\tau} \neq 0.$$

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2}.$$

Примеры гетерогенных процессов:

1. Растворение труднорастворимой соли (рис. 3.18):

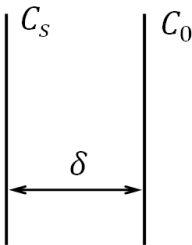


Рис. 3.18. Схема
растворения
труднорастворимой
соли

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_s - C_0}{\delta},$$

$$dm = -DS \frac{C_s - C_0}{\delta} d\tau,$$

$$\frac{dm}{V} = -DS \frac{C_s - C_0}{\delta V} d\tau,$$

$$\frac{dc}{d\tau} = -\frac{DS(C_s - C_0)}{\delta V},$$

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(C_s - C_0).$$



Уравнение Шукарева:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_S}{C_S - C_0}.$$

$$C_S = C_{\text{насыщ.}},$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{насыщ.}}}{C_{\text{насыщ.}} - C_0}.$$

2. Растворение металлов в кислотах.

Лимитирующей стадией является стадия диффузии, так как растворение металла происходит практически мгновенно:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C},$$

где C_0 – начальная концентрация кислоты; C – концентрация кислоты в момент времени τ .

Скорость растворения металла в кислоте зависит только от концентрации кислоты.

3. Кристаллизация из растворов (рис. 3.19):

$$C_0 > C_S,$$

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{DS}{\delta T} (C_0 - C_S),$$

$$\frac{dc}{d\tau} = \beta (C_0 - C_S),$$

где β – коэффициент массопередачи.

4. Химическая реакция на границе раздела фаз. Происходят два процесса: диффузия и кинетика:

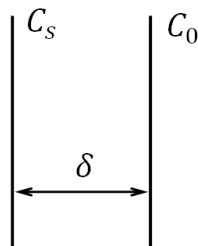


Рис. 3.19. Схема кристаллизации из раствора

$$W_{\text{диф}} = \beta (C_0 - C_S) = W_1,$$



$$W_{\text{кин}} = kC_S = W_2.$$

Рассмотрим случай, когда $W_1 = W_2$:

$$\beta(C_0 - C_S) = kC_S,$$

$$C_S = \frac{\beta C_0}{\beta + k},$$

$$W = k \frac{\beta C_0}{\beta + k},$$

$$\frac{W}{k\beta} = \frac{C_0}{\beta + k}.$$

Уравнение скорости реакции, протекающей на границе раздела фаз:

$$W = \frac{C_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}},$$

где $\frac{1}{k}$ – кинетическое сопротивление; $\frac{1}{\beta}$ – диффузионное сопротивление.

Анализ уравнения:

1) если $k \gg \beta$, то $W = \beta C_0$ – процесс протекает в диффузионной области;

2) если $k \ll \beta$, то $W = kC_0$ – процесс протекает в кинетической области.

Определение области протекания гетерогенного процесса

Влияние температуры: процесс проводят при различных температурах и определяют температурный коэффициент: если $\gamma = 2 \div 4$, процесс протекает в кинетической области; если $\gamma = 1 \div 1,5$, процесс протекает в диффузионной области.

Влияние перемешивания: процесс проводится при различной интенсивности перемешивания. Если интенсивность перемешивания влияет на скорость процесса, то он протекает в диффузионной области, а если не влияет, то в кинетической.



3.8.2. Адсорбция

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними.

Различают *физическую* и *химическую* адсорбции.

Физическая адсорбция – адсорбция, при которой молекулы поглощаемого вещества (адсорбата) удерживаются поверхностью поглопителя (адсорбента) слабыми молекулярными силами притяжения.

Химическая адсорбция (хемосорбция) – молекулы поглощаемого вещества образуют поверхностное химическое соединение, при этом преодолевается обычно значительный энергетический барьер и адсорбция называется *активированной*.

Рассмотрим особенности адсорбции на твердом катализаторе.

Основные положения *теории адсорбции Ленгмюра*:

1. На поверхности адсорбента имеется ограниченное число адсорбционных центров, т. е. участков, на которых и происходит адсорбция.

2. Все адсорбционные центры одинаковы.

3. На каждом адсорбционном центре может адсорбироваться лишь одна молекула адсорбата.

4. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой и не влияют друг на друга.

5. Адсорбированные молекулы находятся в динамическом равновесии с молекулами адсорбата.

Скорость адсорбции пропорциональна концентрации вещества и числу свободных центров на поверхности адсорбента, т. е.

$$W_{\text{адс}} = k_1 C(1 - \theta),$$

где θ – степень заполнения поверхности – отношение числа занятых адсорбционных центров к их общему числу на данной поверхности; k_1 – константа скорости адсорбции.

Скорость десорбции пропорциональна степени заполнения поверхности θ , т. е.

$$W_{\text{дес}} = k_2 \theta,$$

где k_2 – константа скорости десорбции.



При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны:

$$W_{\text{адс}} = W_{\text{дес}},$$

$$k_1 C(1 - \theta) = k_2 \theta,$$

$$bC(1 - \theta) = \theta,$$

$b = \frac{k_1}{k_2}$ – адсорбционный коэффициент.

$$\theta = \frac{bC}{1 + bC}, W = k \frac{bC}{1 + bC}.$$

Анализ уравнения:

1) $C \ll 1, W = kbC, n = 1$ – уравнение первого порядка;

2) $C \gg 1, W = k, n = 0$ – уравнение нулевого порядка.

Уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC},$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция.

На рис. 3.20 изображена изотерма адсорбции Ленгмюра.

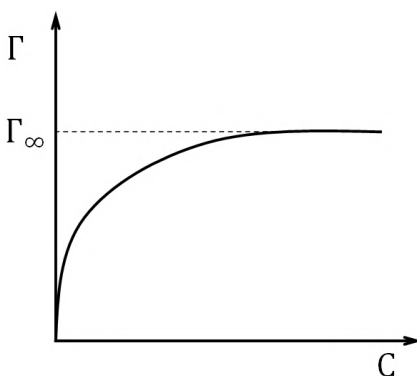


Рис. 3.20. Изотерма адсорбции Ленгмюра



Адсорбция в средней области концентраций описывается уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = \beta C^{1/n}.$$

Для нахождения константы уравнение логарифмируют:

$$\ln \Gamma = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln C,$$

и строят график в координатах $\ln \Gamma - \ln C$ (рис. 3.21).

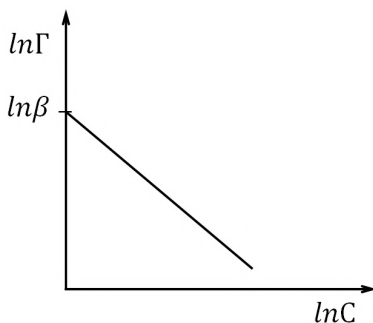


Рис. 3.21. Линеаризация уравнения адсорбции Фрейндлиха

3.9. Катализ

Катализ — явление изменения скорости реакции под действием веществ, называемых катализаторами.

Катализатор — вещество, которое участвует в реакции, увеличивает скорость данной реакции, но не расходуется в реакции и выделяется после нее в химически неизменном виде.

Ингибитор — вещество, препятствующее протеканию данного химического процесса.

Одни катализаторы ускоряют реакцию (*положительный катализ*), другие — замедляют (*отрицательный катализ*). Положительный катализ характеризуется увеличением скорости реакции и



уменьшением ΔH^* . Отрицательный катализ характеризуется уменьшением скорости реакции и уменьшением ΔS^* .

По теории переходного состояния:

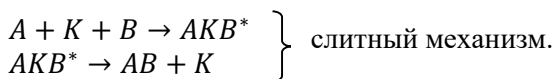
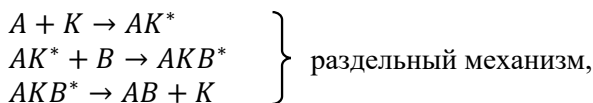
$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}}.$$

3.9.1. Особенности катализа

1. Катализатор образует с одним или несколькими реагирующими веществами переходное состояние с гораздо меньшим значением энергии активации, чем значение энергии активации комплекса, образованного исходными веществами, т. е. реакция протекает по иному механизму с другим значением энергии активации.

Взаимодействие с катализатором может протекать по следующим механизмам: *слитному* и *раздельному*.

Для реакции: $A + B \leftrightarrow AB^* \leftrightarrow AB$, где AB^* – активированный комплекс (рис. 3.22):



Энергия активации любого каталитического процесса всегда меньше энергии активации любого некаталитического процесса, кроме цепных, радикальных реакций. Действие катализаторов можно оценить величиной, которая называется *степенью компенсации* α :

$$\alpha = \frac{\sum E_{CB} - E_A}{\sum E_{CB}},$$

где E_{CB} – энергия связи; E_A – энергия активации.



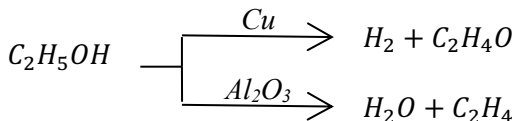


Рис. 3.22. Влияние катализатора на энергию активации реакции:
а – раздельный механизм; б – слитный механизм

Чем меньше значение энергии активации, тем больше значение α :

α	→ некаталитические реакции	$\alpha \in [0,5-0,6]$
	→ каталитические реакции	$\alpha = 0,87$
	→ цепные, радикальные реакции	$\alpha = 0,96$

2. Катализаторы обладают свойством селективности, например:



3. Каталитической активностью обладают даже малые количества катализатора (этим они отличаются от исходных веществ).

4. На действие катализаторов влияют различные добавки. Их классифицируют:

- на усиливающие, или *промотеры*;
- ослабляющие, или *каталитические яды*.

5. Катализаторы не влияют на состояние термодинамического равновесия, они лишь ускоряют момент достижения этого равновесия. Если $\Delta G > 0$, то с помощью катализатора процесс заставить идти невозможно.

6. Скорость процесса зависит от количества катализатора.

7. По фазовому состоянию катализ делится на следующие типы:
- *гомогенный*, когда все вещества и катализаторы находятся в одной фазе;
 - *гетерогенный*, когда исходные вещества и катализаторы находятся в разных фазах;
 - *микроргетерогенный*, который в свою очередь делится на ферментативный и геллиммобилизованный.

3.9.2. Гомогенный катализ

Гомогенный катализ можно классифицировать следующим образом:

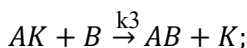
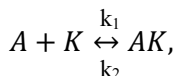
- 1) *кислотно-основный*, который делится на:
 - *общий*, когда катализатором является любая кислота или любое основание;
 - *специфический*, когда катализатором являются ионы;
- 2) *окислительно-восстановительный*.

По характеру взаимодействия с катализатором все вещества делятся на две группы:

- вещества Аррениуса, которые находятся в термодинамическом равновесии с катализатором;
- вещества Вант-Гоффа, которые не образуют равновесного состояния с катализатором.

3.9.2.1. Вывод и анализ кинетических уравнений с участием веществ Аррениуса и Вант-Гоффа

1. *Вещества Аррениуса:*



$$W_1 = k_1 C_A (C_K - C_{AK}),$$



$W_2 = k_2 C_{AK}$, при условии $W_1 = W_2$ имеем

$$k_1 C_A C_K - k_1 C_A C_{AK} - k_2 C_{AK} = 0.$$

Получаем следующее уравнение:

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_1 C_A + k_2}.$$

Рассчитаем суммарную скорость реакции.

Основное уравнение для веществ Аррениуса:

$$W = k_3 C_{AK} C_B = \frac{k_1 k_3 C_A C_B C_K}{k_1 C_A + k_2}.$$

Анализ уравнения:

1) если $k_1 \gg k_2$, то k_2 в знаменателе пренебрегаем по сравнению с k_1 :

$$W = k_3 C_B C_K.$$

Порядок по катализатору не входит в выражение общего порядка реакции – $n = 1$;

2) если $k_2 \gg k_1$, то имеем $n = 2$.

$$W = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K.$$

2. Вещества Вант-Гоффа:



Используя метод стандартных концентраций Боденштейна, выводим кинетическое уравнение

$$W = k_1 C_A (C_K - C_{AK}) - k_2 C_{AK} C_B = 0,$$

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B},$$



$$W = k_2 C_{AK} C_B = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B}.$$

Анализ уравнения:

1) если $k_1 \gg k_2$, то $W = k_2 C_B C_K, n = 1$;

2) если $k_2 \gg k_1$, то $W = k_1 C_A C_K, n = 1$.

3.9.2.2. Кисотно-основной гомогенный катализ

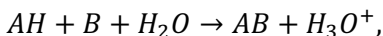
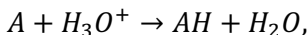
Зависимость скорости катализируемых кислотами или основаниями реакций от природы катализатора количественно описывается уравнением Бренстеда:

$$\lg K = A + B \lg K_{\text{дисс.}}$$

Можно записать, что

$$K = k_0 + k_1 C_{\text{к-ты}} + k_3 C_{H_3O^+} + k_4 C_{OH^-}.$$

1) Кислотный катализ:



$$k = k_3 C_{H_3O^+}, \lg k = \lg k_3 + \lg C_{H_3O^+}.$$

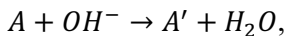
Так как

$$\lg C_{H_3O^+} = -pH,$$

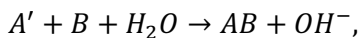
имеем выражение:

$$\lg k = \lg k_3 - pH.$$

2) Основной катализ:



$$A' \equiv A \text{ без } H^+,$$



$$k = k_4 C_{OH^-}.$$

Прологарифмировав данное выражение, получим

$$\lg k = \lg k_4 + \lg C_{OH^-},$$

$$K_B = C_{H^+} C_{OH^-},$$

$$\lg k = \lg k_4 + \lg K_B - \lg C_{H^+},$$

$$\lg k = \lg k_4 + \lg K_B + pH.$$

В итоге получим

$$\lg k = \lg k' + pH.$$

На рис. 3.23 показано влияние pH среды на скорость химической реакции.

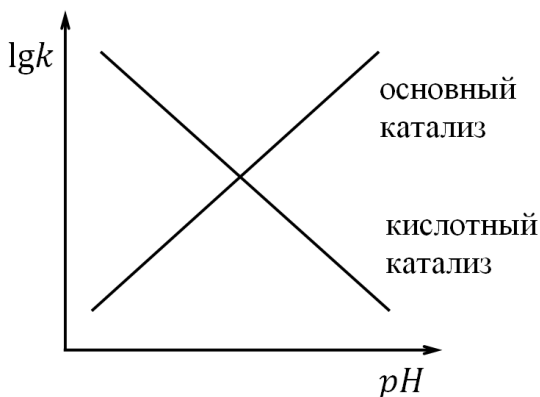


Рис. 3.23. Зависимость $\lg k$ от pH среды



3.9.3. Гетерогенный катализ

Стадии гетерогенного катализа:

- 1) подвод вещества;
- 2) адсорбция;
- 3) процесс;
- 4) десорбция;
- 5) отвод вещества.

Для гетерогенного катализа очень важна стадия *адсорбции* – эта адсорбция называется *активированной*, между катализатором и реагирующими веществами образуются определенные связи.

Гетерогенный катализ зависит от состояния поверхности:

- 1) адсорбция происходит по активным центрам;
- 2) промотеры – вещества, которые увеличивают число активных центров;
- 3) яды – вещества, которые блокируют активные центры, то есть адсорбируются на них более активно, чем исходные вещества;
- 4) катализатор, наиболее активен в неравновесном термодинамическом состоянии.

Старение катализатора – это переход его в термодинамически равновесное состояние.

Активность – это отношение скорости реакции к массе или объему катализатора:

$$A = \frac{W}{V_{kat}} = \frac{W}{m_{kat}}.$$

Удельная активность – отношение активности к числу занятых центров:

$$a_{\text{уд.активность}} = \frac{A}{\theta},$$

где θ – число занятых центров.

Теории гетерогенного катализа. Единой теории гетерогенного катализа пока не существует. Существующие теории:

- мультиплетная теория Баландина;
- теория активных ансамблей Кобозева;

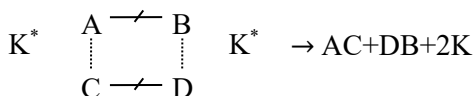
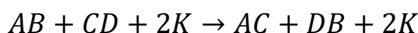


- электронная теория;
- теория полупроводниковых катализаторов Вальнентштейна;
- теория Барескова.

Мультиплетная теория Баландина. В основе теории лежат два постулата:

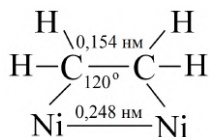
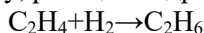
- 1) принцип структурного соответствия;
- 2) принцип энергетического соответствия.

Принцип структурного соответствия. Роль каталитически активного центра играют несколько атомов или ионов катализатора, расположенные на его поверхности в соответствии со строением кристаллической решетки. Они образуют так называемый *мультиплет*, который в зависимости от числа входящих в него частиц катализатора является дуплетом, триплетом и т. д. (содержит соответственно две, три и т. д. частиц). Отдельно атомы мультиплета являются центрами адсорбции, на которых адсорбируются индексные атомы реагирующих молекул. Индексные атомы реагирующего вещества, которые адсорбируются на одном активном центре, склонны к образованию связи, на разных активных центрах – к разрыву связи:



где --- разрыв связи, \vdots образование связи.

Расстояние между атомами в мультиплете должно соответствовать расстоянию (длине химической связи) между атомами в реагирующих молекулах. К примеру, реакция гидрирования этилена на никеле:



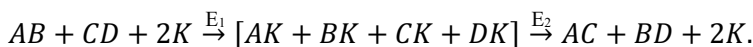
Принцип геометрического соответствия требует, чтобы расстояние между атомами дуплета было больше расстояния между атомами C–C и при образовании мультиплетного комплекса не было большого



искажения углов между связями. Поверхность никеля удовлетворяет этому условию.

На основе принципа геометрического соответствия рассматривался, например, вопрос о подборе металла-катализатора для реакции дегидрирования циклогексана: $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$. Из принципа геометрического соответствия следует, что мультиплет для катализа этой реакции должен быть секстетом, и катализатором реакции дегидрирования циклогексана должны быть металлы с гексагональной кубической решеткой и с расстоянием между атомами секстета около 0,25 нм. Такими геометрическими свойствами обладают 11 металлов: Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re, Cu, у которых постоянная решетки равна от 0,25 до 0,28 нм. Исследования показали, что 10 из этих 11 металлов (кроме Cu) действительно могут служить катализаторами для этой реакции.

Принцип энергетического соответствия. Наибольшая активность катализатора достигается при определенных значениях энергии активированного мультиплетного комплекса, когда скорости его образования и распада близки друг к другу, т. е. энергии активации стадий образования комплекса и его распада должны быть приблизительно равны:



Обозначим

$$S = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BD},$$

где S — сумма энергий связей всех участников реакции.

$$g = \Delta H_{AK} + \Delta H_{BK} + \Delta H_{CK} + \Delta H_{DK},$$

где g — сумма энергий связей в комплексе.

Считаем, что $E_1 = E_2$, тогда $E_1 - E_2 = 0$.

$$E_1 = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} - g,$$

$$E_2 = g - \Delta H_{AC} - \Delta H_{BD},$$

$$\Delta H_{AB} = \Delta H_{CD} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BD} - g - g$$



$$2g = \underbrace{\Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BD}}_S$$

$$g = \frac{S}{2}$$

Сумма энергий связей в комплексе должна быть равна полусумме энергии связи участников реакции.

Принципами геометрического и энергетического соответствия можно объяснить *селективность катализатора*.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:



Теория активных ансамблей Кобозева. В теории предполагается, что каталитически активным центром является совокупность (ансамбль) свободных атомов катализатора, находящихся на определенном участке поверхности твердого тела. Атомы ансамбля не входят в кристаллическую решетку и способны к свободному перемещению в пределах этого участка.

Часть атомов не входит в состав кристаллической решетки, а находится в аморфном состоянии на поверхности кристаллов. Согласно теории активных ансамблей именно эти атомы являются каталитически активными. Исследования показали, эта теория неприменима к кристаллическим катализаторам, так как рассчитанная на ее основе активность катализатора оказывается во много раз меньше опытного значения. Это указывает на то, что в случае кристаллических катализаторов активными центрами являются в основном атомы кристаллической решетки, а не аморфная фаза.

Электронная теория катализа основывается на квантово-механической зонной теории твердого тела (полупроводника). При температуре



выше абсолютного нуля в зоне проводимости кристалла имеются электроны, обеспечивающие свободные валентности на его поверхности. Молекулы реагентов, взаимодействуя с ними на поверхности катализатора, адсорбируются с образованием свободных атомов или радикалов. Взаимодействие адсорбированных и слабо связанных с поверхностью частиц может привести к образованию продуктов реакции.



Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучают законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, и системы, в которых такие превращения возможны.

4.1. Растворы электролитов

4.1.1. Основные понятия и определения

Электрический ток – это упорядоченное, направленное движение заряженных частиц (электронов или ионов).

Прохождение электрического тока через вещество (через проводник) может быть обусловлено:

- электронной проводимостью (поток электронов);
- ионной проводимостью (поток ионов).

Вещества, в которых проводимость обусловлена потоком электронов, называются *проводниками первого рода*. Это все металлы в твердом и расплавленном состоянии, сплавы металлов, некоторые неметаллы (уголь, графит и т. д.).

Вещества с ионной проводимостью называют *проводниками второго рода*, или *электролитами*. Это растворы солей, кислот, оснований в воде и некоторых других растворителях, расплавы солей, щелочей, оксидов металлов, твердые электролиты (кристаллы некоторых солей с ионной проводимостью).

Электролит – это вещество, которое способно под воздействием молекул растворителя диссоциировать с образованием заряженных частиц – катионов и анионов.

Раствор электролита – это раствор, способный проводить электрический ток – проводник второго рода.

Для количественной оценки полноты диссоциации используют *степень диссоциации α* , которую обычно выражают в долях единицы, либо в процентах. Степень диссоциации равна отношению числа молекул электролита, подвергшихся диссоциации, к общему числу молекул данного электролита в растворе:



$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C}.$$

В зависимости от степени диссоциации различают электролиты *сильные* ($\alpha \approx 1$) и *слабые* ($\alpha < 1$). В случае сильных электролитов процесс диссоциации протекает необратимо, то есть в растворе практически не существует недиссоциированных молекул. Для слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо, то есть часть молекул остается в недиссоциированном состоянии.

Сильные и слабые электролиты – это относительные понятия, они зависят от условий. Примерами сильных электролитов в *водных* растворах могут служить некоторые щелочи (NaOH) и кислоты (HCl, HNO₃), а также большинство неорганических и органических солей. К слабым электролитам в *водных* растворах относятся практически все органические кислоты и основания (например, HCOOH, CH₃COOH) и некоторые неорганические соединения.

4.1.1.1. Основные положения теории слабых электролитов Аррениуса

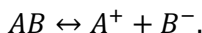
Рассмотрим основные положения теории слабых электролитов Аррениуса:

1. В растворителях с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью происходит диссоциация молекул на ионы.
2. Процесс диссоциации самопроизволен и обратим. Рекомбинация – обратный диссоциации процесс объединения ионов в молекулу.
3. Процесс диссоциации описывается законом действующих масс.
4. Степень диссоциации уменьшается с ростом концентрации.
5. Между ионами в растворе отсутствуют взаимодействия.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) – это величина, характеризующая реакцию растворителя на электрическое поле. Она показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме. При перенесении частиц из вакуума в воду сила этого взаимодействия уменьшается на ~99 %. Чем выше ϵ , тем полнее диссоциация. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (C₆H₆, CCl₄) электрической диссоциации практически не происходит.



Количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации:



Константа диссоциации – есть константа равновесия процесса диссоциации, поэтому константа диссоциации подчиняется всем тем же законам и описывается теми же уравнениями, что и константа равновесия.

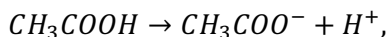
$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}.$$

$$1) K_{\text{дис}} \neq f(C).$$

$$2) K_{\text{дис}} = f(T).$$

$$\frac{d \ln K_{\text{дис}}}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Диссоциация уксусной кислоты в воде идет по схеме



$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}},$$

где C_{CH_3COOH} – непродиссоциировавшие молекулы уксусной кислоты.

Выразим равновесные концентрации компонентов диссоциации C_{CH_3COOH} и степень диссоциации – α :

$$C_{CH_3COO^-} = C_{H^+} = \alpha \cdot C,$$

$$C_{CH_3COOH} = C \cdot (1 - \alpha).$$

В итоге получим

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\alpha \cdot C] \cdot [\alpha \cdot C]}{[C \cdot (1 - \alpha)]} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha},$$



$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

Это уравнение константы диссоциации выражает закон *разведения Оствальда*.

4.1.1.2. Основные положения теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля

Рассмотрим основные положения теории сильных электролитов Дебая–Хюккеля:

1. Диссоциация происходит полностью, т. е. недиссоциированных молекул не обнаружено даже в концентрированных растворах.
2. Между ионами в растворах происходят взаимодействия.
3. Вокруг каждого иона в растворе образуется оболочка из противоположно заряженных ионов – ионная среда.
4. Размер ионов не принимается во внимание, они рассматриваются как точечный заряд.

Характеристикой раствора сильного электролита является его потенциальная ионная сила.

Ионная сила раствора – это показатель интенсивности электрического поля, которое создают находящиеся в растворе ионы.

Ионная сила I равна полусумме произведений концентрации ионов на квадрат их зарядового числа:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2,$$

где z – заряд ионов; m – концентрация ионов.

Так как растворы сильных электролитов – это неидеальные растворы, то во все уравнения вместо концентрации подставляются величины активности:

$$a = \gamma \cdot C,$$

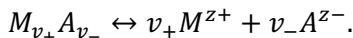
где γ – коэффициент активности; γ связан с ионной силой раствора I .



Активность (компонентов раствора) – эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учетом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учетом отклонения поведения системы от модели идеального раствора.

Коэффициент активности характеризует отклонение свойств раствора от идеальности, не учитывая и не объясняя причин, по которым это отклонение происходит.

Рассмотрим сильный электролит, который полностью диссоциирует на ионы:



Общее число ионов, образующихся при диссоциации:

$$v = v_+ + v_-.$$

Числа z_+ и z_- называют *зарядовыми числами ионов*, т.к. молекула электронейтральна, то

$$z_+v_+ = z_-v_- = zv.$$

Химический потенциал полностью диссоциировавшего электролита μ_3 в образовавшемся растворе равен сумме химических потенциалов всех анионов и катионов:

$$\mu_3 = v_+\mu_+ + v_-\mu_-.$$

Уравнение химического потенциала для i -го компонента раствора запишется как

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Так как нет возможности определить активности отдельных ионов, то определяют активность электролита в целом. В связи с этим используют *средние ионные величины*:

$$\mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln a_3,$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+;$$



$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- ,$$

где a_{\pm} – общая активность электролита; a_+ , a_- – активность катионов и анионов.

$$\mu_{\pm} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln a_- ,$$

где

$$\mu_{\pm}^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 ,$$

$$\ln a_{\pm} = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- ,$$

$$a_{\pm} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} .$$

Корень ν -й степени из общей активности электролита называют средней ионной активностью a_{\pm} :

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_{\pm}} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}} .$$

Аналогичным образом находим среднюю ионную моляльность и средний ионный коэффициент активности:

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}} ;$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}} .$$

Средние ионные величины связаны тем же соотношением:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} .$$

Уравнение Дебая–Хюккеля:

$$\ln \gamma = -A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} \quad - \text{ до } 0,01 \text{ M},$$



$$\ln \gamma = -A \cdot \frac{|z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad - \text{ до } 0,1 \text{ М},$$

где константа $A = 0,512$ для водных растворов.

4.1.2. Электропроводность растворов электролитов

Способность металлов проводить электрический ток обычно характеризуют сопротивлением. Сопротивление R однородного линейного проводника зависит от S и L :

$$R = \rho \frac{L}{S},$$

где ρ – удельное сопротивление (сопротивление проводника длиной 1 м, имеющего поперечное сечение 1 м²).

Для характеристики раствора электролита обычно пользуются величиной, обратной сопротивлению – электрической проводимостью. Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электрической проводимостью* χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}, [0\text{м}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}], [\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$$

$$\text{См} = \frac{1}{0\text{м}}.$$

Удельная электрическая проводимость – проводимость объема электролита (1 м³) заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга (рис. 4.1).



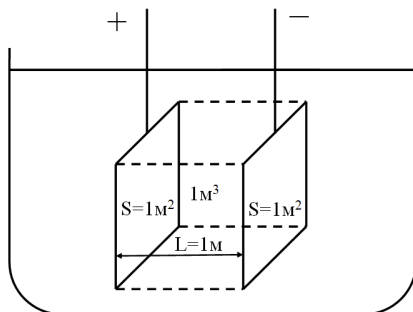


Рис. 4.1. Удельная электрическая проводимость

Удельная электрическая проводимость зависит:

- от природы электролита;
- природы растворителя;
- концентрации;
- температуры;
- скорости движения ионов;
- переносимого каждым ионом заряда.

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (U^+ + U^-),$$

где α – степень диссоциации; c – концентрация; F – число Фарадея; U^+, U^- – абсолютные скорости движения катиона и аниона.

$F = 96485$ Кл/моль; число Фарадея – это заряд одного моля электронов:

$$F = \bar{e} \cdot N_A = 1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} = 96485 \text{ Кл/моль.}$$

Абсолютной скоростью движения иона (U) называется его скорость при единичном градиенте потенциала в 1 В/м.

$$FU^+ = \lambda^+; FU^- = \lambda^-,$$

где λ^+, λ^- – подвижности ионов.

Молярная электрическая проводимость (λ) – электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.



$$\lambda = \frac{\chi}{C}, [\lambda] = \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right],$$

где χ – удельная электрическая проводимость; C – концентрация, моль/м³.

Мольная электрическая проводимость зависит:

- от природы растворителя;
- природы электролита;
- температуры;
- концентрации раствора;
- скорости движения ионов;
- степени диссоциации электролита;
- электрического взаимодействия между ионами.

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (U^+ + U^-),$$

где α – степень диссоциации; F – число Фарадея; U^+ , U^- – абсолютные скорости движения катиона и аниона.

4.1.3. Числа переноса

Число переноса – количество электричества, переносимое данным видом иона:

$$t^- = \frac{U^-}{U^- + U^+}, \quad t^+ = \frac{U^+}{U^- + U^+},$$

$$t^- = \frac{\lambda^-}{\lambda^- + \lambda^+}, \quad t^+ = \frac{\lambda^+}{\lambda^- + \lambda^+}.$$

Общее количество электричества, переносимое двумя видами ионов, определяется кулонометром. Количество электричества, переносимое каждым видом ионов, определяется методом, зависящим от характера этого иона.



4.1.4. Факторы, влияющие на электрическую проводимость

1. *Концентрация.* Зависимость удельной электрической проводимости сильных и слабых электролитов от концентрации раствора представлена на рис. 4.2:

1) с увеличением концентрации электролита, а следовательно и концентрации ионов, удельная электропроводность возрастает;

2) с ростом числа ионов уменьшается скорость их перемещения, а также степень диссоциации; возрастает влияние взаимного притяжения ионов;

3) у слабых электролитов с увеличением концентрации в растворе уменьшается степень диссоциации.

При $C \rightarrow 0$ величина χ стремится к удельной электропроводимости чистой воды и обусловлена ионами H_3O^+ и OH^- , возникающими в результате диссоциации воды.

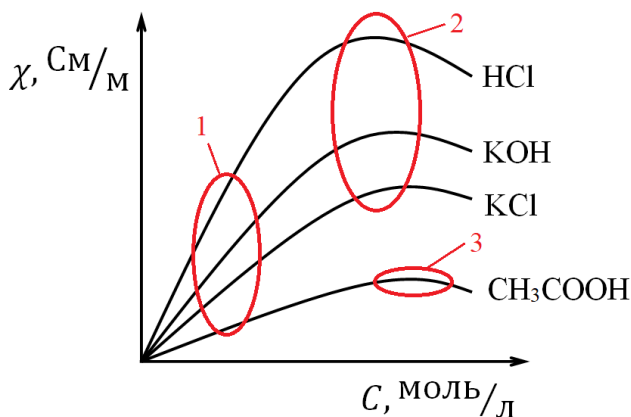


Рис. 4.2. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролитов в растворе

Мольная электрическая проводимость возрастает с увеличением разведения (рис. 4.3):

1) у сильных электролитов – в результате уменьшения электростатического взаимодействия между ионами;



2) у слабых электролитов – вследствие увеличения степени диссоциации.

С ростом разведения (при $C \rightarrow 0$) величина λ стремится к своему предельному значению – λ_0 , которое называется эквивалентной электропроводимостью при предельном разбавлении.

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (U^+ + U^-),$$

– для слабых электролитов

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda^+ + \lambda^-),$$

– для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda^+ + \lambda^-.$$

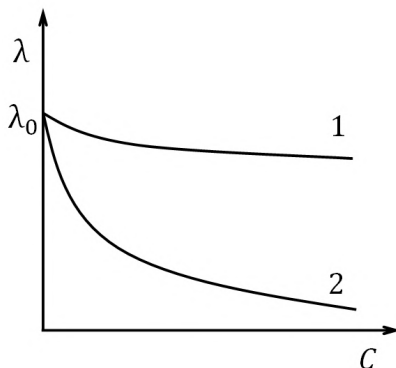


Рис. 4.3. Зависимость мольной электрической проводимости от концентрации электролитов в растворе

Для предельно разбавленного раствора $\alpha = 1$, поэтому

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-.$$

Это математическое выражение закона Кольрауша, где λ_0^+, λ_0^- – подвижность ионов при предельном разведении ($C \rightarrow 0$), или предельные эквивалентные электропроводимости катиона и аниона.

Закон Кольрауша (справедлив как для сильных, так и для слабых электролитов): эквивалентная электропроводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\alpha \cdot F \cdot (U^+ + U^-)}{F \cdot (U_0^+ + U_0^-)} = \alpha \cdot f_\lambda,$$

$$f_\lambda = \frac{U^+ + U^-}{U_0^+ + U_0^-},$$

где f_λ – коэффициент электрической проводимости, он отражает меж-ионное взаимодействие, зависит от структуры и заряда ионов.



Коэффициент электрической проводимости для сильного электролита:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_0},$$

так как $\alpha = 1$.

В разбавленных растворах слабых электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало, поэтому

$$(U^+ + U^-) = (U_0^+ + U_0^-)$$

и, следовательно, $f_{\lambda} = 1$.

Степень диссоциации слабого электролита равна отношению электропроводимостей при данной концентрации (λ) к предельному значению мольной электропроводимости (λ_0):

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha.$$

Подставим в уравнение Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)}.$$

Это выражение справедливо только для разбавленных растворов слабых электролитов.

Для разбавленных растворов сильных электролитов зависимость мольной электрической проводимости от концентрации выражается эмпирическим *уравнением Кольрауша*:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}.$$

В растворах сильных электролитов существуют два вида торможения:

- электрофоретическое,
- релаксационное.

Электрофоретическое торможение – сопротивление движению ионов, создаваемое обратным потоком противоионов.



Релаксационное торможение вызывается тем, что при движении частицы ионная атмосфера разрушается, а вновь образованная несимметрична; ее плотность впереди движущегося иона меньше, чем позади. Таким образом, в уравнение Кольрауша вносятся поправки:

Уравнение Онзагера:

$$\lambda = \lambda_0 - (a + b\lambda_0)\sqrt{C}.$$

2. *Зависимость от температуры.* Повышение температуры на 1 К увеличивает электрическую проводимость на 2–2,5 %. Это можно объяснить:

- понижением вязкости раствора;
- уменьшением гидратации ионов;
- увеличением степени диссоциации.

3. *Влияние вязкости среды* описывается *правилом Вальдена–Писсаржевского*:

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const},$$

где η_0 – вязкость растворителя.

4. *Влияние диэлектрической проницаемости среды* описывается *уравнением Шкодина*:

$$\lambda_0 \eta_0^{1/\varepsilon} = \text{const}$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды.

4.2. Гальванические элементы

4.2.1. Устройство и работа гальванического элемента

Гальванический элемент (ГЭ) – элемент, который преобразует энергию химической реакции в электрическую. В основе работы гальванического элемента лежат окислительно-восстановительные



реакции. Гальванический элемент состоит как минимум из двух электродов, на одном из которых всегда идет процесс окисления (отрицательный электрод – анод), а на другом – процесс восстановления (положительный электрод – катод).

Электрод в электрохимии – совокупность проводников первого рода (металлы) и второго рода (растворы и расплавы электролита).

Различают обратимые и необратимые электроды.

Обратимый электрод – электрод, при изменении направления тока, на котором полуреакция протекает в обратном направлении. На *необратимом электроде* при перемене направления тока протекает новый химический процесс.

В гальваническом элементе возникают три типа потенциалов:

- 1) электрохимический, на границе раздела фаз металл–раствор;
- 2) диффузионный, на границе раствор–раствор;
- 3) контактный, на границе металл–металл.

4.2.1.1. Причины возникновения электрохимического потенциала

Рассмотрим причины возникновения электрохимического потенциала:

а) *Термодинамическое условие образования отрицательного заряда на поверхности металла:*

$$U_{\text{сольватации}} > U_{\text{крист.решетки}}; \mu_{\text{Me}} > \mu_{\text{раствора}}$$

Ион переходит из металла в раствор, металл заряжается *отрицательно*. Граница раздела между металлом и водным раствором соли этого металла изображена на рис. 4.4.

С течением времени у поверхности металла становится возможным обратный процесс, скорости этих процессов уравниваются, и на поверхности возникает *абсолютный электродный потенциал*. Схема строения двойного электрического слоя на границе металл–раствор соли этого металла представлена на рис. 4.5.

б) *Термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла:*

$$U_{\text{сольватации}} < U_{\text{крист.решетки}}; \mu_{\text{Me}} < \mu_{\text{раствора}}$$



Ион переходит из раствора в металл, металл заряжается *положительно*.

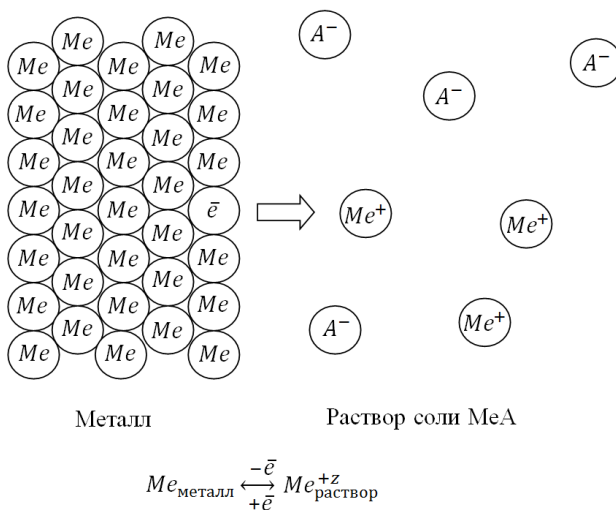


Рис. 4.4. Граница раздела между металлом и водным раствором, содержащим растворимую соль этого же металла

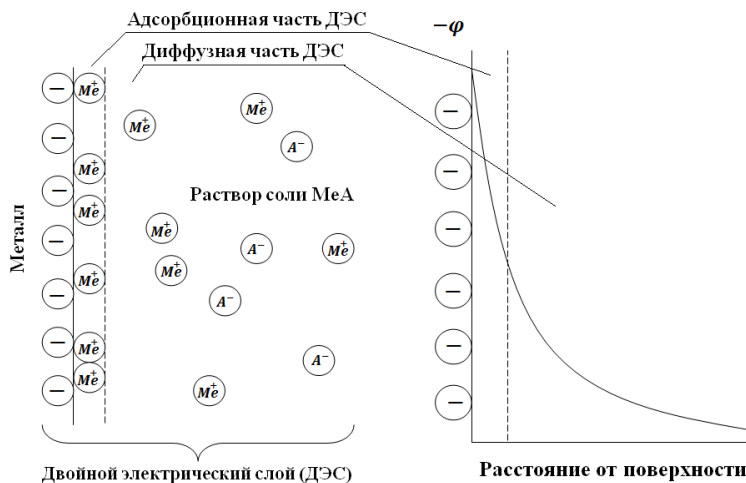


Рис. 4.5. Схема строения двойного электрического слоя на границе металл–раствор соли этого металла



Соединение электродов в гальваническом элементе между собой нарушает установившееся равновесие, поэтому на отрицательном электроде всегда идет процесс окисления, а на положительном – процесс восстановления.

4.2.1.2. Причины возникновения и способы устранения диффузионного потенциала

Потенциал возникает из-за разной скорости движения ионов различной природы (рис. 4.6).

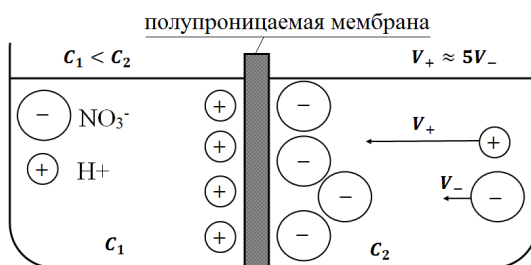


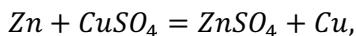
Рис. 4.6. Возникновение диффузионного потенциала

Для устранения диффузионного потенциала растворы соединяют электролитическим мостиком, наполненным каким-либо носителем, насыщенным раствором электролита, у которого подвижности катионов и анионов приблизительно равны.

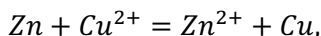
4.2.1.3. Гальванический элемент Даниэля–Якоби

Схематически устройство элемента Даниэля–Якоби приведено на рис. 4.7.

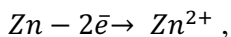
В элементе Даниэля–Якоби протекает окислительно-восстановительная реакция:



в ионной форме



на аноде протекает полуреакция окисления цинка:



на катоде протекает полуреакция восстановления меди:

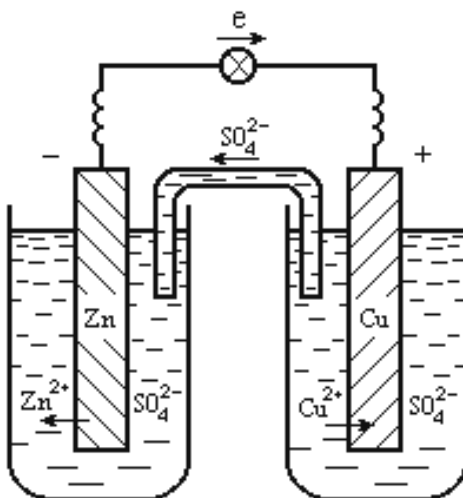
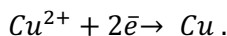


Рис. 4.7. Гальванический элемент Даниэля–Якоби

Схема процессов, происходящих в элементе Даниэля–Якоби представлена на рис. 4.8.

Правила записи условной схемы гальванического элемента:

- 1) слева записывают отрицательный электрод (анод), справа – положительный (катод);
- 2) границу раздела между металлом и раствором соли этого металла (проводником второго рода) обозначают вертикальной чертой;
- 3) границу раздела между проводниками второго рода, на которой присутствует диффузионный потенциал, обозначают вертикальной линией;



4) если на границе раздела между проводниками второго рода установлен солевой мостик, и диффузионным потенциалом можно пренебречь, обозначают двумя вертикальными линиями;

5) компоненты, входящие в одну фазу, перечисляют через запятую; можно указывать только те ионы, которые участвуют в электродных полуреакциях;

6) концентрации или активности указывают под соответствующими компонентами.

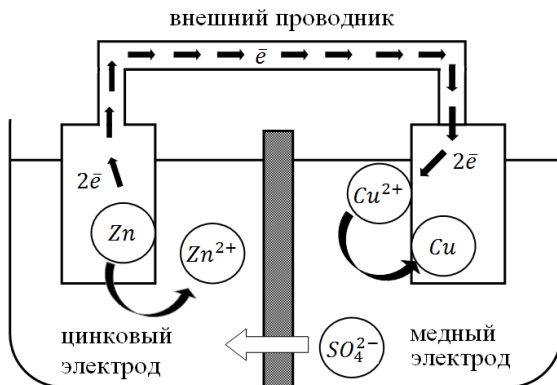
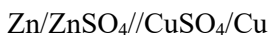


Рис. 4.8. Схема процессов, происходящих на элементе Даниэля–Якоби

Условную запись гальванического элемента Даниэля–Якоби можно представить как



или



4.2.1.4. Электродвижущая сила гальванического элемента

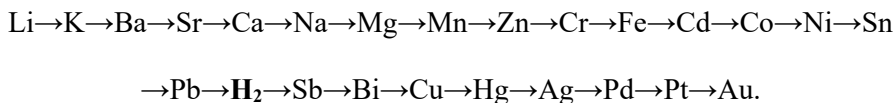
Электродвижущая сила (ЭДС) равна разности потенциалов между электродами и всегда больше 0:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- .$$



Важно знать величину разности потенциалов, а не их абсолютное значение.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов) – последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения их стандартных электрохимических потенциалов:



За точку отсчета в этой шкале принят потенциал стандартного водородного электрода. Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в водный раствор кислоты, омываемой газообразным водородом (рис. 4.9). Условная запись водородного электрода: $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$.

Стандартный водородный потенциал – потенциал водородного электрода при стандартных условиях: активность ионов водорода в растворе $a = 1$, давление $P_{\text{H}_2} = 1$ атм., $T = 298 \text{ K}$) условно равен нулю.

Условный электродный потенциал – ЭДС элемента, составленного из стандартного водородного электрода, потенциал которого принят за ноль, и данного электрода.

Стандартный условный электродный потенциал – условный потенциал электрода, в котором активности всех участников электродной полуреакции равны единице. Значения стандартных условных потенциалов электродов при 25°C приведены в справочниках.

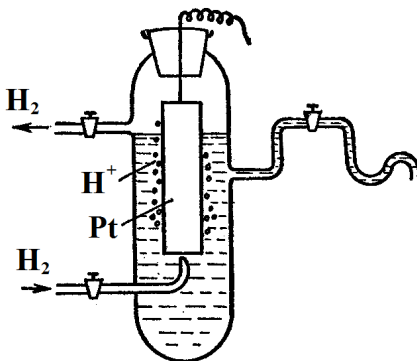


Рис. 4.9. Водородный электрод

4.2.2. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста

$$A = nFE ,$$

где A – работа гальванического элемента; n – число электронов, принимающих участие в реакции; F – число Фарадея (96500); E = ЭДС; $A = -\Delta G$.

Запишем уравнение изотермы Вант-Гоффа для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta G = RT(\ln K'_a - \ln K_a).$$

Для растворов электролитов вместо давления подставляем величину активности $a = \gamma c$. Константу равновесия, выраженную через активность, обозначают K_a :

$$nFE = -RT \ln K'_a + RT \ln K_a ,$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln K'_a .$$

Первый член данного уравнения при $T = \text{const}$ превращается в const и обозначается E_0 :

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a ,$$

$$K_a = e^{\frac{nF}{RT} E_0} ,$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln K'_a .$$

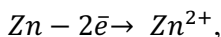
Уравнение Нернста для гальванического элемента:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K'_a} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{исход.в-в}}}{a_{\text{продуктов}}} .$$



Активность чистого металла и труднорастворимых солей принимают равной единице, и в уравнение она не входит.

Уравнение Нернста для электрода:



$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}},$$

где φ_0 – стандартный электродный потенциал, т. е. потенциал электрода при активности, равной единице.

4.2.2.1. Связь ЭДС с термодинамическими функциями

$$\Delta G = -nFE,$$

$$\Delta S = \frac{-d\Delta G}{dT} = nF \frac{dE}{dT},$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + TnF \frac{dE}{dT}.$$

Зависимость ЭДС от температуры:

Выразим через ЭДС $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$-nFE = \Delta H - TnF \frac{dE}{dT},$$

$$nFE = -\Delta H + TnF \frac{dE}{dT},$$

$$A = Q + TnF \frac{dE}{dT},$$

где Q – термохимическая теплота.



Анализ уравнения:

1) если $dE/dT > 0$, то $A > Q$, т. е. гальванический элемент работает с поглощением тепла;

2) если $dE/dT < 0$, то $Q > A$, т. е. гальванический элемент работает с выделением тепла;

3) если $dE/dT = 0$, то $Q = A$, т. е. гальванический элемент работает без теплообмена.

4.2.2.2. Классификация электродов гальванического элемента

Классификация электродов гальванического элемента представлена в табл. 4.1.

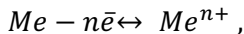
Таблица 4.1

Классификация электродов гальванического элемента

Электроды		
I рода Обратимы относительно катиона или аниона	II рода Обратимы относительно и катиона, и аниона	III рода (окислительно-восстановительные) Red-ox электроды, у которых и окисленная, и восстановленная формы в растворе

Электроды первого рода:

1) Металл, опущенный в раствор собственной соли:

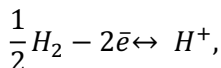
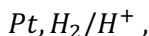


$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi_{0Me/Me^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}.$$



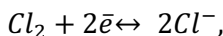
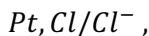
2) Газовый электрод:

а) водородный электрод:



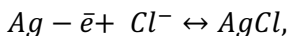
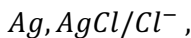
$$\varphi_{H_2/H^+} = \varphi_{0H_2/H^+} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}};$$

б) хлорный электрод:

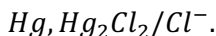


$$\varphi_{Cl_2/Cl^-} = \varphi_{0Cl_2/Cl^-} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Cl^-}} = \varphi_{0Cl_2/Cl^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}.$$

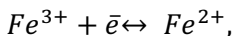
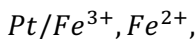
Электроды второго рода состоят из металла, покрытого трудно-растворимой солью этого металла и опущенного в раствор, содержащий одноименные анионы этой соли. Наиболее распространенными электродами второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Их потенциалы не зависят от присутствия посторонних ионов в растворе, поэтому эти электроды используются в качестве электродов сравнения:



$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{0\text{ х.с.}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+} = \varphi_{0\text{ х.с.}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-},$$



Электроды третьего рода характеризуются тем, что все участники электродной реакции находятся в растворе. Инертный металл непосредственного участия в электродном процессе не принимает:



$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{0Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

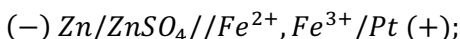
4.2.3. Классификация гальванических элементов

Гальванические элементы бывают *химические* и *концентрационные*. *Химические ГЭ* состоят из электродов разной природы. *Концентрационные ГЭ* состоят из электродов одинаковой природы и электрический ток появляется в них за счет разности концентраций электролитов. Химическая реакция в концентрационном гальваническом элементе *не протекает*.

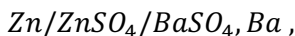
Гальванические элементы разделяют на элементы *с переносом* и *без переноса*. У гальванических элементов *без переноса* отсутствует поверхность соприкосновения жидких фаз, а следовательно, диффузионный потенциал.

1. Химические гальванические элементы:

а) с переносом:



б) без переноса:

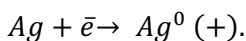
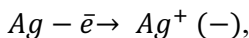
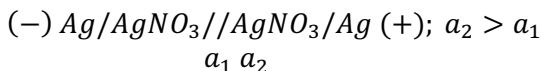


$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{ZnSO_4}.$$



2. Концентрационные гальванические элементы бывают:

а) с переносом:



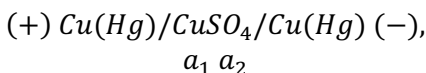
Рассмотрим особенности уравнения Нернста для концентрационного гальванического элемента:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

$$E_0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 \text{ (так как } \varphi_1^0 = \varphi_2^0, \text{ то } E_0 = 0).$$

ЭДС концентрационного гальванического элемента зависит только от *отношения активностей* растворов электролита и *не зависит* от E_0 .

б) без переноса: типичный пример – амальгамные элементы. Амальгама – раствор какого-либо металла в ртути:



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

ЭДС не зависит от концентрации раствора электролита.



4.2.4. Источники тока. Принцип работы солевой батарейки, аккумулятора автомобиля и топливного элемента

4.2.4.1. Принцип работы солевой батарейки

Принцип работы солевой батарейки изображен на рис. 4.10.

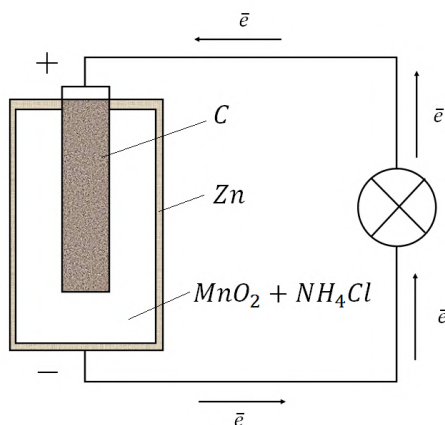
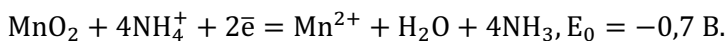
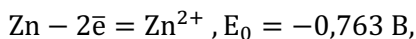


Рис. 4.10. Принцип работы солевой батарейки

В солевой батарейке протекают следующие электрохимические реакции:

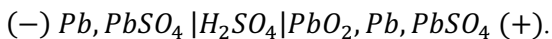


Положительным электродом является угольный стержень. При пропуске тока в обратном направлении вместо цинка выделяется водород, т. е. батарейка необратима.

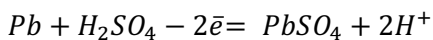


4.2.4.2. Принцип работы аккумулятора автомобиля

Аккумулятор представляет собой электрохимический элемент (стр. 4.11):



Отрицательный электрод – это электрод второго рода:



или

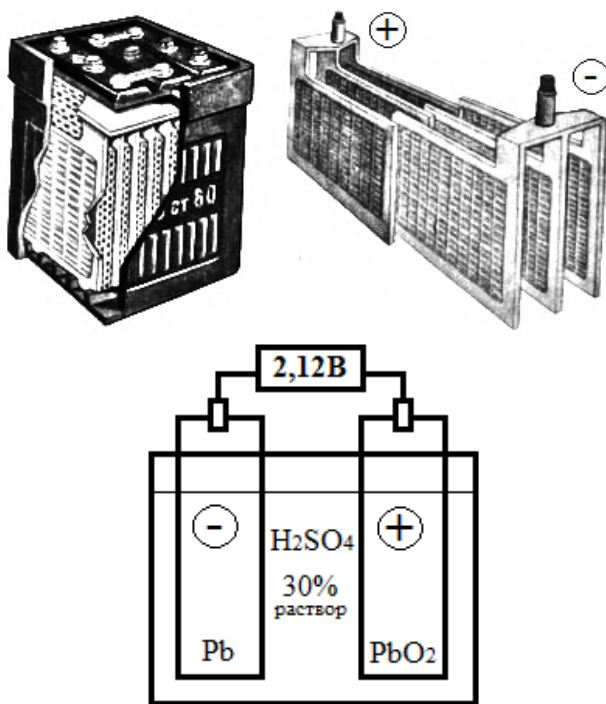
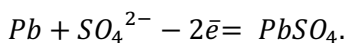
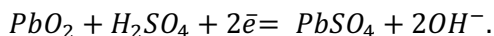


Рис. 4.11. Устройство автомобильного аккумулятора



Положительный электрод – электрод третьего рода:



4.2.4.3. Принцип работы топливного элемента

Топливный элемент (ТЭ) – электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне – в отличие от ограниченного количества энергии, запасенного в гальваническом элементе или аккумуляторе.

На рис. 4.12 изображен принцип работы водородно-кислородного топливного элемента.

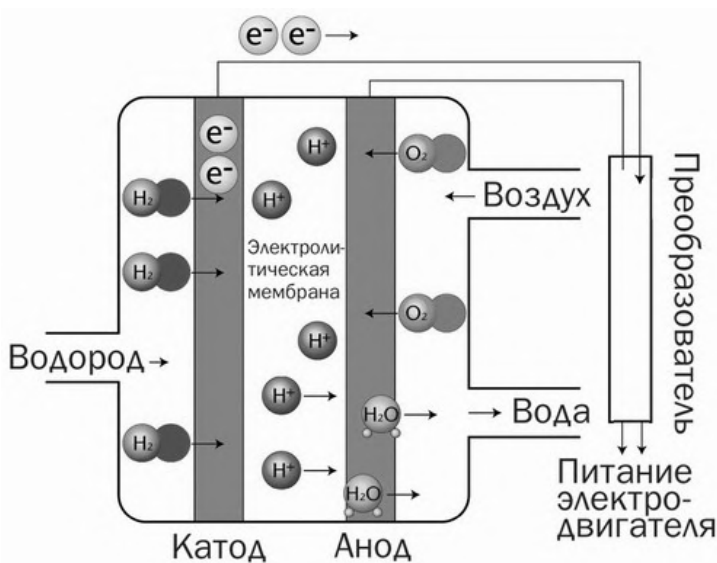


Рис. 4.12. Принцип работы водородно-кислородного топливного элемента

Водородно-кислородный ТЭ содержит протонопроводящую полимерную мембрану («полимерный электролит»), которая разделяет



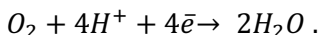
два электрода – анод и катод. Мембрана обеспечивает проводимость протонов, но не электронов. Анод и катод ТЭ представляют собой угольные пластины с нанесенным на поверхность катализатором – платиной.

На катализаторе анода молекулярный водород диссоциирует и теряет электроны:



Катионы водорода проводятся через мембрану к катоду, но электроны отдаются во внешнюю цепь, так как мембрана не пропускает электроны.

На катализаторе катода молекула кислорода соединяется с электроном (который подводится из внешних коммуникаций) и пришедшим протоном и образует воду, которая является единственным продуктом реакции (в виде пара или жидкости):

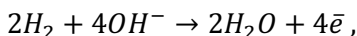


4.2.4.4. Основные типы топливных элементов

Рассмотрим основные типы топливных элементов:

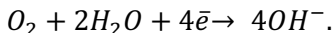
1) Щелочной ТЭ

– реакция на аноде:



– электролит: раствор КОН;

– реакция на катоде:

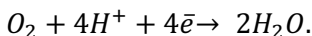


2) ТЭ с протонно-обменной мембраной

– реакция на аноде:

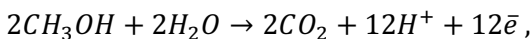


- электролит: протоннообменная мембрана;
- реакция на катоде:

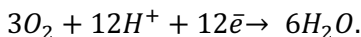


3) Метанольный ТЭ

- реакция на аноде:



- электролит: протоннообменная мембрана;
- реакция на катоде:

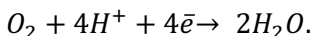


4) ТЭ на основе ортофосфорной кислоты

- реакция на аноде:

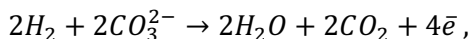


- электролит: раствор фосфорной кислоты;
- реакция на катоде:

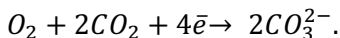


5) ТЭ на основе расплавленного карбоната

- реакция на аноде:

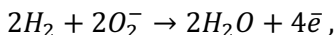


- электролит: расплавленный карбонат;
- реакция на катоде:



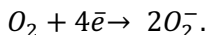
б) Твердотельный оксидный ТЭ

– реакция на аноде:



– электролит: смесь оксидов;

– реакция на катоде:



4.2.5. Электролиз

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, заключающийся в выделении на электродах составных частей растворенных веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на *электродах*, который возникает при прохождении *электрического тока* через раствор, либо расплав *электролита*.

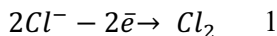
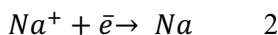
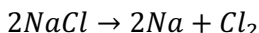
Первичными являются реакции диссоциации в электролите.

Вторичными называются реакции, происходящие при электролизе на электродах.

Электролитическая ячейка (электролизер) – система, в которой происходит процесс электролиза.

На рис. 4.13 приведена схема электролиза расплава NaCl:

электролиз



электролиз

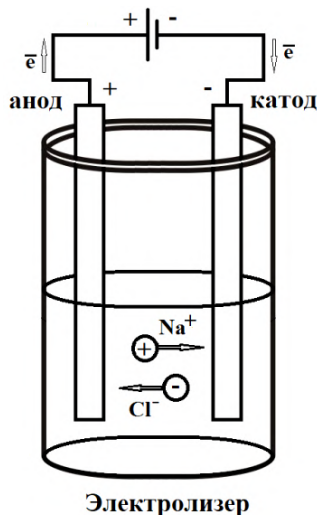
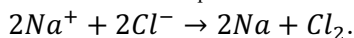
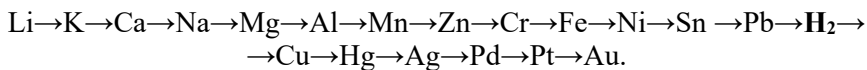


Рис. 4.13. Схема электролиза расплава NaCl

Электролиз водных растворов электролитов. Катодные и анодные процессы

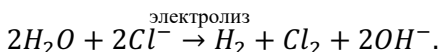
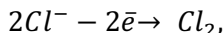
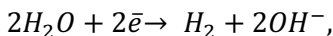
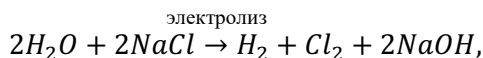
Катодные процессы

Ряд стандартных электрохимических потенциалов:

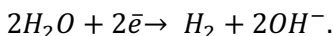


1) от Cu^{2+} до Au^{3+} при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде;

2) от Li^+ до Al^{3+} включительно при электролизе не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды:



3) от Al^{3+} до H^+ при электролизе катионы металлов восстанавливаются одновременно с молекулами воды:

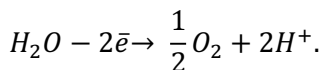


4) при электролизе раствора, содержащего катионы различных металлов, на катоде будут выделяться металлы в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциал.

Анодные процессы

Зависят от вещества, из которого сделан анод. На *нерастворимом аноде* (уголь, графит, платина, иридий) при электролизе происходит окисление анионов или молекул воды. Анионы бескислородных кислот (например, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и т. д.) легко окисляются. Если в растворе находятся анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. д.), то при электролизе они не окисляются, окисляются только молекулы воды с выделением кислорода:





Растворимый анод (например, медь, серебро, цинк, кадмий, никель и т. д.) при электролизе растворяется:



Электролиз применяют при получении алюминия, водорода, диоксида марганца, пероксида водорода и др.; нанесении металлических покрытий (гальваностегия); переработке металлов, извлекаемых из руд (электроэкстракция, электрорафинирование); очистке сточных вод (электрокоагуляция, электроэкстракция, электрофлотация).



ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 1. Основы химической термодинамики. Фазовые равновесия / Г. В. Булидорова [и др.]. – М.: Университет, 2016. – 515 с.
2. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика / Г. В. Булидорова [и др.]. – М.: Университет, 2016. – 457 с.
3. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
4. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика / К. С. Краснов [и др.]. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
5. Физическая химия: в 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / К. С. Краснов [и др.]. – М.: Высш. школа, 2001. – 319 с.
6. Зимон, А. Д. Физическая химия / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 2000. – 317 с.
7. Вишняков, А. В. Физическая химия / А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. – М.: Химия, 2012. – 840 с.
8. Горшков, В. Н. Основы физической химии / В. Н. Горшков, Н. А. Кузнецов. – М.: Мир, Бинوم: Лаборатория знаний, 2011. – 408 с.
9. Практические работы по физической химии: учебное пособие для вузов / под ред. К. П. Мищенко. – СПб.: Профессия, 2004. – 384 с.
10. Краткий курс физической химии / С. М. Кочергин [и др.]. – М.: Высш. школа, 1978. – 312 с.

Дополнительная литература

1. Крупин, С. В. Физическая химия: в 2 ч. Ч.1: тексты лекций / С. В. Крупин. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2005. – 141 с.
2. Крупин, С. В. Физическая химия: в 2 ч. Ч. 2: тексты лекций / С. В. Крупин. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2005. – 180 с.
3. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высш. школа, 1991. – 527 с.
4. Физическая химия: учебное пособие / Н. М. Селиванова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 188 с.



5. Химическая термодинамика: метод. руководство к практ. занятиям / С. В. Шилова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2009. – 116 с.

6. Selivanova, N. M. Physical Chemistry: educational aid / N. M. Selivanova, A. N. Bezrukov, Yu. G. Galyametdinov. – Kazan: KNRTU Publishing house, 2017. – 151 p.

7. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс, Дж. де Паула. – М.: Мир, 2007. – 494 с.

Химическая термодинамика

8. Пригожин, И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефей. – М.: Бином: Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.

9. Основы химической термодинамики (к курсу физической химии): учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2011. – 220 с.

10. Булидорова, Г. В. Первый и второй законы термодинамики: учебное пособие / Г. В. Булидорова, К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – 84 с.

11. Булидорова, Г. В. Задания контрольной работы № 1 по дисциплине «Физическая химия»: метод. указания / сост. Г. В. Булидорова, А. А. Князев, Е. Ю. Молостова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 23 с.

12. Основы термохимии. I закон термодинамики: индивидуал. задания для коллоквиума и практ. занятий / сост. Л. А. Павличенко, Р. И. Юсупова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 43 с.

13. Калориметрическое измерение тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов: метод. указания к лабораторным работам / сост. Н. М. Селиванова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2009. – 39 с.

14. Equilibrium of homogeneous chemical systems: training guidance / A. N. Bezrukov [et al.]. – Kazan: KNRTU Publishing house, 2016. – 24 p.

15. Bezrukov, A. N. Calorimetric measurements of thermal effects of chemical reactions and physicochemical processes: laboratory training guidance / A. N. Bezrukov, N. M. Selivanova, Yu. G. Galyametdinov. – Kazan: KNRTU Publishing house, 2016. – 32 p.

Фазовые равновесия и растворы

16. Фазовые равновесия. Равновесие «кристаллы–раствор (расплав)» в двухкомпонентных системах: метод. указания к практическим



занятиям / сост. Г. Г. Абдуллазянова, А. Ф. Добрынина. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 40 с.

17. Фазовые равновесия. Равновесие «жидкость-пар» в двухкомпонентных системах: метод. указания к практическим занятиям / Г. Г. Абдуллазянова, А. Ф. Добрынина. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 40 с.

18. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах: учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 92 с.

19. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах: учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 168 с.

20. Криометрическое определение молекулярной массы и степени диссоциации электролитов: метод. указания к лабораторной работе / сост. Г. В. Булидорова, К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 24 с.

21. Фазовое равновесие «жидкость-пар»: учебно-методическое пособие / Г. В. Булидорова, Р. И. Юсупова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 84 с.

22. Билалов, А. В. Коллигативные свойства растворов: учеб. пособие / А. В. Билалов, Г. В. Булидорова, С. В. Крупин. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 116 с.

23. Определение коэффициента распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями: метод. указания к лабораторным работам / О. Н. Кадкин [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 42 с.

24. Павличенко, Л. А. Термический анализ двухкомпонентных систем: учебное пособие / Л. А. Павличенко, Г. В. Булидорова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 104 с.

25. Determination of the distribution coefficient of a solute between two immiscible liquids: laboratory training guidance / O. N. Kadkin [et al.]. – Kazan: KNRTU Publishing house, 2015. – 40 p.

Химическая кинетика и катализ

26. Теоретические представления химической кинетики: индивидуальный задания для самостоятельной работы студентов / сост. Г. В. Булидорова, В. В. Осипова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2010. – 22 с.



27. Булидорова, Г. В. Формальная кинетика: учебное пособие / Г. В. Булидорова, Ю. Г. Галяметдинов, Х. М. Ярошевская. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 112 с.

28. Кинетика реакции гидролиза сложных эфиров: метод. указания к лабораторной работе / сост. Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2011. – 41 с.

29. Определение порядка, константы скорости и энергии активации элементарных реакций: учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 88 с.

30. Булидорова, Г. В. Кинетика сложных реакций: учебное пособие / Г. В. Булидорова, К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 88 с.

31. Булидорова, Г. В. Кинетика гетерогенных и каталитических реакций: учебное пособие / Г. В. Булидорова, К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – 112 с.

32. Кинетика гомогенных химических реакций: теория и экспериментальные методы изучения: метод. указания к лабораторным работам / сост. М. А. Хусаинов, Х. М. Ярошевская. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2010. – 44 с.

33. Кинетика гетерогенных каталитических реакций: метод. указания к лабораторным работам / сост. Р. Р. Шамилов [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 32 с.

34. Kinetics of Homogeneous Processes: individual assignments / O. N. Kadkin [et al.]. – Kazan: KNRTU Publishing house, 2016. – 28 p.

35. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions: laboratory training guidance / R. R. Shamilov [et al.]. – Kazan: KNRTU Publishing house, 2016. – 28 p.

Электрохимия

36. Электролиты: учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 116 с.

37. Булидорова, Г. В. Растворы электролитов: характеристики, свойства, законы: учеб.-метод. пособие / Г. В. Булидорова, К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – 84 с.

38. Электродные процессы. Электродвижущие силы: учебное пособие / Г. В. Булидорова [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – 104 с.

39. Электродвижущие силы гальванических элементов: метод. указания к лабораторной работе / сост. Ю. М. Выжимов, Р. Р. Шамилов, А. А. Коноплева. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 24 с.



40. Числа переноса и методы их определения: метод. указания к лабораторной работе / сост. Ю. М. Выжимов [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 20 с.

41. Потенциометрическое определение констант гидролиза и диссоциации: метод. указания к лабораторным работам / сост. Л. А. Павличенко, Е. Ю. Молостова, В. В. Осипова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 56 с.

42. Растворы электролитов: метод. указания / сост. С. В. Шилова, В. Е. Проскурина, Ю. Г. Галяметдинов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. – 40 с.

Справочник

43. Краткий справочник физико-химических величин / Н. М. Барон [и др.]. – М.: ООО «ТИД «Аз-book», 2009. – 240 с.



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	5
1.1. Основные понятия и определения	5
1.2. Первый закон термодинамики.....	7
1.3. Термохимия.....	7
1.3.1. Расчет тепловых эффектов химических реакций	9
1.3.2. Теплоемкость.....	12
1.3.3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа	14
1.3.4. Расчет тепловых эффектов при заданных температурах. Интегрирование уравнения Кирхгофа	17
1.4. Второй закон термодинамики	20
1.4.1. Энтропия.....	22
1.4.2. Статистическое толкование второго закона термодинамики. Термодинамическая вероятность. Связь энтропии с термодинамической вероятностью	27
1.4.3. Термодинамические функции. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца.....	32
1.4.4. Термодинамические функции как критерий направленности самопроизвольных процессов.....	33
1.4.5. Характеристические функции.....	34
1.5. Химический потенциал	36
1.6. Химическое равновесие.....	38
1.6.1. Термодинамический вывод константы равновесия	39



1.6.2. Определение направления процесса. Вывод и анализ изотермы Вант-Гоффа.....	42
1.6.3. Влияние внешних факторов на состояние равновесия.....	43
1.6.3.1. Зависимость константы равновесия от температуры. Вывод и анализ изобары и изохоры Вант-Гоффа	43
1.6.3.2. Зависимость константы равновесия от давления. Вывод и анализ уравнения Планка	46
1.6.3.3. Расчет константы равновесия химической реакции.....	47
1.7. Третий закон термодинамики	49
Глава 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРЫ.....	54
2.1. Условия равновесия в однокомпонентных системах.....	54
2.2. Условия равновесия в многокомпонентных системах. Вывод и анализ правил фаз Гиббса.....	55
2.3. Физико-химический анализ.....	57
2.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	60
2.3.2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Равновесие кристаллы–расплав	61
2.3.2.1. Термический анализ. Типы кривых охлаждения	62
2.3.2.2. Диаграммы состояния изоморфно плавящихся веществ	64
2.3.2.3. Диаграмма состояния системы неизоморфно плавящихся веществ без образования химического соединения.....	66
2.4. Растворы. Равновесие жидкость–пар.....	68
2.4.1. Растворы летучего вещества в летучем растворителе	70
2.4.1.1. Давление пара над идеальными растворами. Закон Рауля	70



2.4.1.2. Давление пара над неидеальными растворами. Положительное и отрицательное отклонение от закона Рауля	71
2.4.2. Растворы нелетучего вещества в летучем растворителе. Давление пара над раствором нелетучего вещества в летучем растворителе	72
2.5. Растворимость веществ	75
2.5.1. Растворимость газов в жидкостях	75
2.5.2. Растворимость твердых веществ в жидкостях	76
2.6. Закон распределения. Экстракция	77
2.7. Разделение жидких смесей. Законы Коновалова. Перегонка и ректификация	81
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	88
3.1. Формальная кинетика	88
3.1.1. Основные понятия и определения	88
3.1.2. Кинетические уравнения различных порядков	90
3.1.2.1. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка	90
3.1.2.2. Кинетическое уравнение реакции первого порядка	92
3.1.2.3. Кинетическое уравнение реакции второго порядка	94
3.1.2.4. Кинетическое уравнение реакции третьего порядка	96
3.1.3. Методы определения порядка реакции	98
3.2. Сложные реакции	102
3.2.1. Последовательные реакции	103
3.2.2. Обратимые реакции	105
3.2.3. Параллельные реакции	107



3.3. Зависимость скорости реакции от температуры	109
3.3.1. Термодинамический вывод уравнения Аррениуса.....	110
3.3.2. Определение энергии активации	111
3.3.3. Связь уравнения Аррениуса с правилом Вант-Гоффа	113
3.4. Теории химической кинетики.....	114
3.4.1. Теория активных столкновений	114
3.4.2. Теория активированного комплекса	116
3.5. Реакции в растворах.....	119
3.5.1. Протекание реакции с точки зрения теории активных столкновений.....	119
3.5.2. Протекание реакции с точки зрения теории активированного комплекса.....	120
3.5.3. Реакции в растворах электролитов	122
3.6. Цепные реакции	123
3.7. Фотохимические реакции	127
3.7.1. Типы фотохимических реакций	127
3.7.2. Законы фотохимии.....	128
3.7.3. Кинетика фотохимических реакций.....	129
3.7.4. Зависимость фотохимических реакций от температуры	130
3.8. Гетерогенные процессы.....	130
3.8.1. Диффузия	131
3.8.2. Адсорбция.....	135
3.9. Катализ	137
3.9.1. Особенности катализа.....	138



3.9.2. Гомогенный катализ	140
3.9.2.1. Вывод и анализ кинетических уравнений с участием веществ Аррениуса и Вант-Гоффа	140
3.9.2.2. Кислотно-основный гомогенный катализ	142
3.9.3. Гетерогенный катализ	144
Глава 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	149
4.1. Растворы электролитов	149
4.1.1. Основные понятия и определения.....	149
4.1.1.1. Основные положения теории слабых электролитов Аррениуса	150
4.1.1.2. Основные положения теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля	152
4.1.2. Электропроводность растворов электролитов	155
4.1.3. Числа переноса	157
4.1.4. Факторы, влияющие на электрическую проводимость	158
4.2. Гальванические элементы.....	161
4.2.1. Устройство и работа гальванического элемента	161
4.2.1.1. Причины возникновения электрохимического потенциала	162
4.2.1.2. Причины возникновения и способы устранения диффузионного потенциала.....	164
4.2.1.3. Гальванический элемент Даниэля – Якоби	164
4.2.1.4. Электродвижущая сила гальванического элемента	166
4.2.2. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста	168
4.2.2.1. Связь ЭДС с термодинамическими функциями.....	169
4.2.2.2. Классификация электродов гальванического элемента.....	170



4.2.3. Классификация гальванических элементов.....	172
4.2.4. Источники тока. Принцип работы солевой батарейки, аккумулятора автомобиля и топливного элемента.....	174
4.2.4.1. Принцип работы солевой батарейки	174
4.2.4.2. Принцип работы аккумулятора автомобиля	175
4.2.4.3. Принцип работы топливного элемента	176
4.2.4.4. Основные типы топливных элементов	177
4.2.5. Электролиз	179
Литература.....	182

*Хася Моисеевна Ярошевская
Азат Рустэмович Гатауллин
Юрий Геннадьевич Галяметдинов*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ответственный за выпуск проф. С. В. Шилова

Подписано в печать 30.12.2019

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

11,16 усл. печ. л.

12,0 уч.-изд. л.

Тираж 300 экз.

Заказ 253/19

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68

