

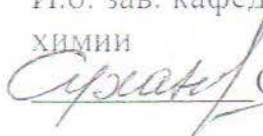
Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический
университет имени Максима Танка»

Факультет естествознания
Кафедра химии

(рег. № УМ 25-03-254-2015)

СОГЛАСОВАНО

И.о. зав. кафедрой
химии

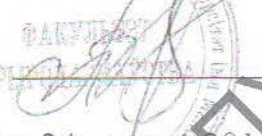
 Суханкина Н.В.

« 24 » июня 2015г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета естествознания



 Науменко Н.В.

« 24 » июня 2015г.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

«Физическая и коллоидная химия»

для специальности:

1-02 04 04 Биология. Дополнительная специальность
(1-02 04 04-01 Биология. Химия)

Составитель: Плюгачева Елена Ивановна., доцент кафедры химии
учреждения образования «Белорусский государственный педагогический
университет имени Максима Танка», кандидат химических наук

Рассмотрено и утверждено на
заседании Совета БГПУ

« 25 » 06 2015г., протокол № 0

2015г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Пояснительная записка.....	3
Теоретический раздел.....	5
Практический раздел.....	357
Раздел контроля знаний.....	409
Вспомогательный раздел. Справочная информация.....	472
Список рекомендуемой литературы.....	477

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Физическая и коллоидная химия занимает важное место в системе подготовки учителей биологии и химии, поскольку является одной из фундаментальных дисциплин, которые формируют общий научно-теоретический уровень будущих специалистов. Знание основ физической и коллоидной химии необходимо не только в плане общехимической подготовки, но и для успешной профессиональной деятельности в школе. Изучение физической и коллоидной химии способствует развитию научного химического мышления, формирует умение анализировать, обобщать, проводить аналогию, прививает навыки химического эксперимента, приучает к точности и аккуратности в работе.

Основной целью дисциплины является изучение основных разделов физической и коллоидной химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов биологического профиля.

Изучение дисциплины ставит в качестве главной задачи формирования у будущих специалистов научно-обоснованного подхода к решению теоретических и практических задач в области экспериментальных физико-химических методов исследований биологических объектов.

Для информационного и методического обеспечения преподавания курса «Физическая и коллоидная химия» разработан учебно-методический комплекс (УМК) по данной дисциплине. Представленный УМК разработан в соответствии с требованиями, предъявляемыми к составлению и утверждению учебно-методических комплексов.

Структурно УМК состоит из четырех взаимосвязанных блоков. *Теоретический* раздел содержит материал для теоретического изучения учебной дисциплины в объеме, установленном типовым учебным планом. Он представляет собой краткий курс лекций, содержание которого включает все основные темы и вопросы, необходимые для формирования у студентов профессиональных компетенций в соответствии с образовательным стандартом по специальностям. Содержание учебного материала в разделе структурировано по отдельным темам с достаточно подробной рубрикацией. Особое внимание уделяется вопросам изучения термохимии, определению тепловых эффектов химических реакций, определению направленности процессов и фактов, влияющих на их протекание. Особое внимание уделено общим закономерностям химического равновесия в реальных гомогенных и гетерогенных системах

В отдельные разделы выделены кинетика химических реакций, электрохимия, поверхностные явления и характеристики коллоидных систем и их свойства.

Практический раздел содержит материал для проведения лабораторных занятий и семинаров в соответствии с тематическим планом (с указанием тем, а также времени на их изучение по видам аудиторных занятий). Раздел включает методические рекомендации для проведения лабораторных работ по физической и коллоидной химии, а также справочную информацию.

Раздел *контроля знаний* содержит вопросы для текущей и итоговой аттестации (тестовые задания, контрольные работы), позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов. Тесты, включенные в данный УМК, могут быть использованы также для самоконтроля студентов.

Вспомогательный раздел УМК содержит учебно-программную документацию и перечень учебных изданий, рекомендуемых для изучения учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

ЛЕКЦИЯ №1

ПРЕДМЕТ И СОДЕРЖАНИЕ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.

Дисперсные системы

Коллоидная химия - это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Дисперсная система (ДС) - это система, в которой хотя бы одно вещество находится в раздробленном состоянии.

Из этого определения следует, что ДС имеет два отличительных признака: **гетерогенность** и **дисперсность**.

Гетерогенность означает, что система состоит как минимум из 2-х фаз. Казалось бы в этом нет ничего особенного, с такими системами мы встречались и в курсе физической химии, изучая, например, фазовые равновесия или электродные процессы. И вот здесь на передний план выходит 2-ой признак ДС –

дисперсность: одна из фаз обязательно должна быть раздробленной, ее называют дисперсной фазой. Сплошную фазу называют дисперсионной средой.

Фаза считается дисперсной, если вещество в ней раздроблено хотя бы в одном измерении. Если вещество раздроблено только по высоте, то образуются пленки (ткани, пластины и т.д.). Если вещество раздроблено и по высоте и по ширине, то образуются волокна, нити, капилляры. Если вещество раздроблено по всем трем измерениям, то образуются частицы.

Мера дисперсности

Количественно дисперсность характеризуется 3-мя величинами:

1) поперечный размер частиц (d). $[d] = \text{см}, \text{м}$

- для сферических частиц - d – диаметр сферы

- для кубических частиц - ребро куба (l);

2) дисперсность системы (D) - величина, обратная поперечному размеру частиц:

$$D = 1/d; [D] = \text{см}^{-1}; \text{м}^{-1};$$

3) удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) - это межфазная поверхность ($S_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы (V) или ее массы (m).

$$S_{\text{уд}} = S_{1,2} / V$$

$$S_{\text{уд}} = S_{1,2} / m$$

$$[S_{\text{уд}}] = \text{м}^2/\text{кг}; \text{см}^2/\text{г}$$

Для сферической частицы радиуса r

$$S_{1,2} = 4\pi r^2; V = (4/3) \pi r^3;$$

$$S_{\text{уд}} = 4\pi r^2 / (4/3) \pi r^3 = 3/r = 6/d = 6D$$

Чем меньше поперечный размер частицы, тем больше удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$).

По мере дисперсности все системы разделяются:

$d < 10^{-7}$ см - молекулярная дисперсия, т.е. вещество раздроблено до отдельных молекул или ионов, это истинный раствор (гомогенная система).

$d = 10^{-7}$ - 10^{-5} см - коллоидно - дисперсные системы (истинно - коллоидные системы, в дальнейшем просто коллоидные растворы).

$d = 10^{-5}$ - 10^{-3} см - микрогетерогенные системы.

$d = 10^{-4}$ - 10^{-2} см - грубодисперсные системы.

Причем, самую большую удельную поверхность имеют коллоидные растворы. Таким образом, наличие сразу двух особенностей ДС: гетерогенности и дисперсности приводит к наличию большой межфазной поверхности (мы конечно понимаем, что поверхность частицы и межфазная поверхность это одно и то же).

По размеру частиц дисперсной фазы

– грубодисперсные с размером частиц $> 10^{-5}$ м;

– высокодисперсные с размером частиц 10^{-5} - 10^{-9} м.

Принято высокодисперсные делить на

– микрогетерогенные 10^{-5} - 10^{-7} м;

– ультрамикрогетерогенные 10^{-7} - 10^{-9} м (100-1 нм).

Ультрамикрогетерогенные системы часто называют истинно коллоидными или просто коллоидными, т.к. раньше именно они считались объектом коллоидной химии.

Основные свойства ДС

1. Наличие большой удельной поверхности приводит к тому, что для ДС определяющими являются свойства поверхности, а не самой частицы, а характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы. Отсюда следует, что прежде чем изучать свойства ДС необходимо изучить закономерности поверхностных явлений, поэтому первый раздел коллоидной химии - “Поверхностные явления”. Но уже из физики мы знаем, что всякая межфазная поверхность характеризуется поверхностным натяжением (σ), т.е. энергией, которую надо затратить, чтобы образовать единицу поверхности. Эту энергию получают молекулы (или другие частицы), которые оказываются на вновь образованной поверхности, т.е. они обладают избытком свободной энергии. А это обуславливает следующие свойства ДС:

2. ДС являются термодинамически неустойчивыми системами и не могут образоваться самопроизвольно: при $P, T = \text{const}$ образование ДС сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса (ΔG)

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H - T\Delta S + \sigma_{1,2} \cdot \Delta S_{1,2} > 0 \quad !$$

где ΔH - тепловой эффект образования ДС;

ΔS - изменение энтропии системы при образовании ДС;

какими бы не были по знаку ΔH и ΔS , $\Delta G_{p, T}$ оказывается величиной положительной, т.к. $|\Delta H - T\Delta S| < \sigma_{1,2} \cdot \Delta S_{1,2}$.

3. ДС как минимум 3-х компонентны: компонент, из которого состоит дисперсная фаза; компонент, из которого состоит дисперсионная среда, и компонент который обеспечивает относительную устойчивость ДС (его обычно называют стабилизатором).

4. Отсутствие строгой воспроизводимости ДС, которое обусловлено большой межфазной поверхностью и уникальностью твердых поверхностей (в подтверждение последнего достаточно вспомнить об отпечатках пальцев, которые неповторимы).

СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАЗНЫХ ТИПОВ

Грубодисперсные и микрогетерогенные системы	Ультрамикрогетерогенные (коллоидные) системы
– Непрозрачные – отражают свет	– Прозрачные опалесцирующие – рассеивают свет, дают конус Тиндаля
– Частицы седиментируют в гравитационном поле	– Частицы седиментируют в центробежном поле
– Частицы задерживаются бумажными фильтрами	– Частицы проходят через бумажные фильтры, задерживаются только ультрафильтрами (мембранами)
– Частицы видны в оптический микроскоп	– Частицы видны в электронный микроскоп

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Классификация по агрегатному состоянию фаз предложена Вольфгангом Оствальдом. В принципе возможно 9 комбинаций. Представим их в виде таблицы.

Агрегатное состояние дисперсной фазы	Агрегатное состояние дисперсионной среды	Условное обозначение ф/с	Название системы	Примеры
газ	газ	г / г		Атмосфера Земли
жид	газ	ж / г	Аэрозоли	туман, слоистые облака
тв	газ	тв / г		дымы, пыли, перистые облака
газ	жид	г / ж	газовые эмульсии,	газированная вода, мыльная пена, лечебный кисло-родный

			пены	коктейль, пивная пена
жид	жид	ж / ж	эмульсии	молоко, масло сливочное, маргарин, кремы и т.д.
ТВ	жид	ТВ / ж	лиозоли суспензии	Леофобные коллоидные растворы, суспензии, пасты, краски и т.д.
газ	ТВ	Г / ТВ	твердые пены	пемза, твердые пены, пенопласт, активированный уголь, пенобетон, хлеб, пористые тела в газе и т.д.
жид	ТВ	ж / ТВ	твердые эмульсии	вода в парафине, природные минералы с жидкими включениями, пористые тела в жидкости
ТВ	ТВ	ТВ / ТВ	твердые золи	сталь, чутун, цветные стекла, драгоценные камни: золь Au в стекле–рубиновое стекло (0,0001%)

По интенсивности межмолекулярных взаимодействий между дисперсной фазой и дисперсионной средой (пригодно только для систем с жидкой дисперсионной средой)

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – *лиофобные коллоидные растворы (золи)* и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

– *лиофильные системы* (гидрофильные, если дисперсионная среда – вода)

Такие системы характеризуются сильным взаимодействием частиц ДФ с ДС (вплоть до растворения). Они образуются самопроизвольно, термодинамически агрегативно устойчивы, имеют низкие значения поверхностной энергии, вследствие наличия сольватных (гидратных) оболочек из молекул ДС вокруг частиц ДФ. Это мицеллярные растворы ПАВ, критические эмульсии, растворы некоторых природных ВМС, например, белков, крахмала, целлюлозы.

– *лиофобные (гидрофобные) системы*

Это системы, частицы дисперсной фазы которых слабо взаимодействуют с дисперсионной средой. Они могут образовываться как из органических, так и неорганических веществ, нерастворимых в данной дисперсионной среде. Они образуются не самопроизвольно, а путем принудительного диспергирования и конденсации. Термодинамически агрегативно неустойчивы вследствие избытка энергии на МФП. К ним относятся золи, суспензии, эмульсии.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Лиофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов *единицей структуры* является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – *мицелла*, для растворов ВМС – *макромолекула*.

.По наличию или отсутствию взаимодействия между частицами дисперсной фазы

–свободнодисперсные системы

К таким системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку или каркас и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием броуновского движения или силы тяжести. К подобным системам относят достаточно разбавленные суспензии и эмульсии, аэрозоли, лиозоли.

–связнодисперсные системы

В таких системах частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Примерами этих систем являются гели, концентрированные суспензии (пасты) и эмульсии, пены, порошки. До сих пор дисперсную систему мы рассматривали как совокупность частиц дисперсной фазы и окружающей их сплошной дисперсионной среды. Вместе с тем в связнодисперсных системах обе фазы могут быть непрерывными, пронизывая друг друга; такие системы называются биконтинуальными. Таковы пористые твердые тела с открытой пористостью (сорбенты, катализаторы), грунты, многие породы, в том числе нефтеносные.

Коллоидные растворы - высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии.

Коллоидное состояние вещества - это высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до очень маленьких частиц (10^{-7} - 10^{-5} см), невидимых даже в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов, такого множества, что этим частицам присущи свойства отдельной термодинамической фазы, которая называется дисперсной фазой.

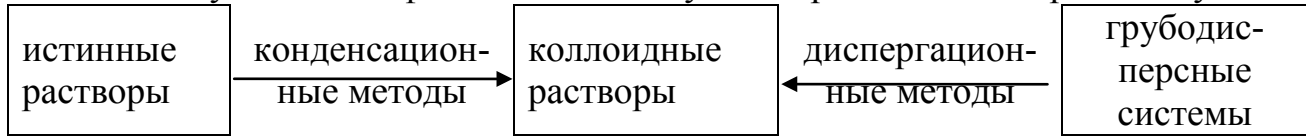
Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется **дисперсионной средой**.

Методы получения лиофобных золей

Общие условия получения лиофобных золей:

- 1) **Нерастворимость** или очень малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде.
- 2) Наличие в среде веществ, которые способны стабилизировать частицы дисперсной фазы, т.е. наличие **веществ - стабилизаторов**.

К получению лиофобных золей ведут два принципиально разных пути:



Методы получения коллоидных систем.

Имеются два возможных пути получения коллоидных растворов. Один путь состоит в укрупнении частиц при агрегации молекул или ионов – такой метод называют *конденсационным*. Второй путь заключается в измельчении крупных частиц до коллоидной дисперсности, его осуществляют методом *диспергирования*.

При получении коллоидов в системе обязательно должны присутствовать вещества (стабилизаторы), образующие защитные оболочки вокруг частиц и препятствующие их слипанию, то есть коагуляции и выпадению в осадок (седиментации). Это электролиты, ПАВ, белковые соединения и т. п.

Метод конденсации.

Конденсационные методы - это способы получения коллоидных растворов путем объединения (конденсации) молекул и ионов в агрегаты коллоидных размеров. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, т.е. эти методы сопровождаются возникновением новой фазы - дисперсной фазы. Обязательным условием является пересыщенность исходной системы.

Конденсация может протекать и как химический, и как физический процесс. В обоих случаях метод конденсации основан на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную дисперсность.

1. Получение коллоидного раствора возможно в результате химических реакций в которых образуются труднорастворимые вещества (гидролиз, окисление, восстановление, реакции двойного обмена и т. п.). Стабилизатором обычно служит одно из реагирующих веществ. Чтобы образовался коллоидный раствор, а не выпал осадок, нужно, чтобы скорость образования зародышей была больше, чем скорость их роста. Это достигается путем вливания небольшого количества концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого компонента при тщательном перемешивании.

Химическая конденсация

Вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в системе в результате **химической** реакции. Чтобы в результате химической реакции образовал-

ся коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение, по крайней мере, трех условий:

- 1) Чтобы вещество дисперсной фазы было нерастворимо в дисперсионной среде.
- 2) Чтобы скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов.

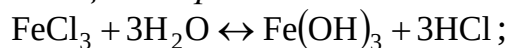
Практически это условие выполняется, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании.

- 3) Чтобы одно из исходных веществ было взято в **избытке**, именно оно одновременно является и стабилизатором.

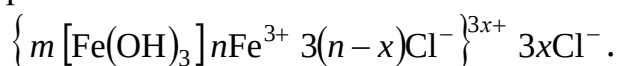
Методы химической конденсации очень разнообразны, в принципе любая химическая реакция, приводящая к образованию новой фазы, может быть источником получения коллоидного раствора.

2.

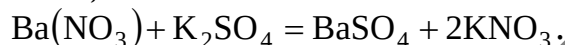
Реакция гидролиза



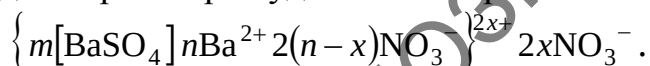
Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения. Возможна следующая схема строения мицелл коллоидного раствора:



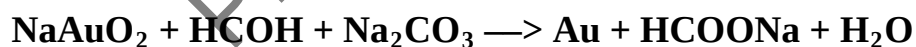
Реакция двойного обмена



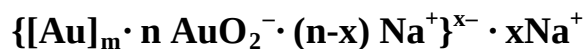
При проведении реакции в присутствии избытка нитрата бария мицелла коллоидного раствора будет иметь строение:



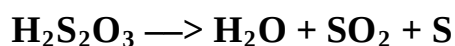
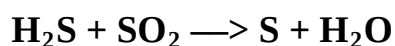
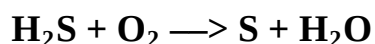
Так, *красный золь золота* получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



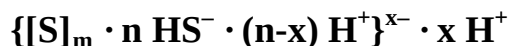
Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой :



Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. *Золь серы* может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:



Строение золя серы можно представить схемой:



Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, *золь иодида серебра*.

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, *золь гидроксида железа(III)*, имеющий следующее строение:



2. Получение коллоидного раствора методом замены растворителя. Этот метод относится к физической конденсации. Он основан на том, что раствор вещества понемногу прибавляют к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько мало растворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы.

3. Получение коллоидного раствора при помощи конденсации паров. При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу. Например, при конденсации водяных паров из атмосферы в воздухе образуются туман и облака. Стойкие коллоидные растворы могут образовываться при пропускании паров какого-либо простого вещества в жидкость в результате конденсации.

Метод диспергирования.

Методы измельчения крупных образований до коллоидного состояния подразделяются на механические, физические и физико-химические.

1. Механическое диспергирование.

Это один из основных путей образования коллоидных систем в природе: при обвалах, выветривании, эрозии почв и т. д. Искусственное механическое диспергирование осуществляют при помощи различных способов измельчения. Такой процесс включает грубое, среднее и мелкое диспергирование. В основу действия машин-измельчителей положены принципы раздавливания, раскалывания, истирания, удара и т. п. Так диспергируют сухие краски, крахмал, пряности, какао.

2. Диспергирование при помощи ультразвука.

Под действием ультразвуковых волн взвесь грубодисперсного вещества размельчается до коллоидного состояния. Так получают коллоидные растворы графита, лекарственных веществ.

3. Электрическое диспергирование (распыление). Этот метод состоит в том, что через охлажденную дисперсионную среду пропускают электрический ток меж-

ду электродами (создается вольтова дуга), изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить.

4. Метод пептизации (физико – химический метод диспергирования).

Пептизацией (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золь (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного срачивания частиц и они слабо связаны друг с другом). Различают непосредственную и опосредованную пептизацию.

Непосредственная пептизация происходит в результате добавления к коагуляту электролита, содержащего потенциалопределяющий ион; в результате его специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы их заряд вновь увеличивается, толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения; происходит деагрегация – распад образовавшегося ранее агрегата из слипшихся частиц.

Опосредованная пептизация вызывается добавлением в систему вещества, химическое взаимодействие которого с поверхностью коагулята приводит к высвобождению потенциалопределяющих ионов. Например, коагулировавший золь гидроксида железа(III) может быть пептизирован добавлением в систему либо какой-либо соли железа (непосредственная пептизация), либо соляной кислоты (опосредованная пептизация).

5. Самопроизвольное диспергирование.

Если на границе раздела «твердое тело – дисперсионная среда» или «жидкость – дисперсионная среда» поверхностное натяжение очень мало ($0 < 10^{-3}$ Н/м), то происходит самопроизвольное диспергирование с образованием термодинамически устойчивой коллоидной системы. К таким системам относятся, например, водные растворы *эмульсолов* – углеводов с большим содержанием мыл или мылоподобных поверхностно-активных веществ (эмульсолы применяются как смазочные жидкости в металлорежущей технике). Типичными липофильными коллоидными мылами являются мицеллярные растворы ПАВ, микроэмульсии и критические эмульсии. Примером самопроизвольного диспергирования может служить самодиспергирование жиров в желудке под действием желчных кислот в качестве диспергатора.

13.4 Очистка коллоидных систем.

При получении коллоидных растворов тем или иным методом, особенно с помощью химических реакций, практически невозможно точно предусмотреть необходимое количественное соотношение реагентов. По этой причине в образовавшихся золях может присутствовать чрезмерный избыток электролитов, что снижает устойчивость коллоидных растворов. Для получения высокоустойчивых систем и для изучения их свойств золи подвергаются очистке как от электролитов, так и от всевозможных других низкомолекулярных примесей

Наиболее распространенными методами очистки коллоидных систем являются

- *диализ,*
- *электродиализ*
- *ультрафильтрация,*

основанные на свойстве некоторых материалов — т.н. полупроницаемых мембран (коллодия, пергамент, целлофана и т.п.) — пропускать ионы и молекулы небольших размеров и задерживать коллоидные частицы. Все полупроницаемые мембраны представляют собой пористые тела, и непроницаемость их для коллоидных частиц обусловлена тем, что коэффициент диффузии для коллоидных частиц значительно (на несколько порядков) меньше, чем для ионов и молекул, имеющих намного меньшие массу и размеры. Прибор очистки зольей методом диализа называется диализатором; простейший диализатор представляет собой сосуд, нижнее отверстие которого затянато полупроницаемой мембраной (рис.6) Золи наливают в сосуд и помещают последний в ёмкость с дистиллированной водой (обычно проточной); ионы и молекулы примесей диффундируют через мембрану в растворитель.

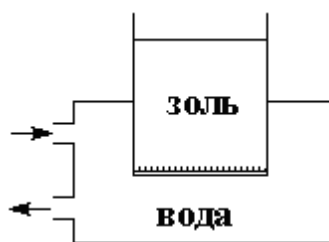


Рис. 6 а диализатор

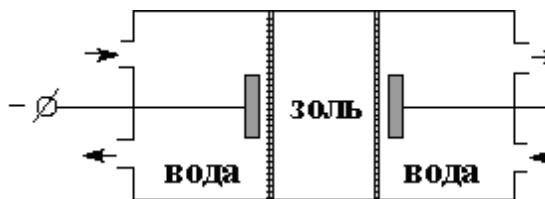


Рис. 6.б электродиализатор

Диализ является очень медленным процессом; для более быстрой и полной очистки зольей применяют электродиализ. Электродиализатор состоит из

трех частей; в среднюю часть, отделенную от двух других полупроницаемыми мембранами, за которыми помещены электроды, наливается золь (рис. 4.18). При подключении к электродам разности потенциалов катионы содержащихся в золе электролитов диффундируют через мембрану к катоду, анионы – к аноду. Преимущество электродиализа заключается в возможности удаления даже следов электролитов (необходимо помнить, что степень очистки ограничивается устойчивостью коллоидных частиц; удаление из золя ионов-стабилизаторов приведет к *коагуляции*).

Еще одним методом очистки зольей является ультрафильтрация – отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования под давлением через полупроницаемые мембраны. При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на фильтре (мембране).

Золи и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) содержат в виде нежелательных примесей низкомолекулярные соединения. Их удаляют следующими методами.

Диализ. Диализ был исторически первым методом очистки. Его предложил Т. Грэм (1861). Схема простейшего диализатора показана на рис. 3 (смотри приложение). Очищаемый золь, или раствор ВМС, заливают в сосуд, дном которого служит мембрана, задерживающая коллоидные частицы или макромолекулы и пропускающая молекулы растворителя и низкомолекулярные примеси. Внешней средой, контактирующей с мембраной, является растворитель. Низкомолекулярные примеси, концентрация которых в золе или макромолекулярном растворе выше, переходят сквозь мембрану во внешнюю среду (диализат). На рисунке направление потока низкомолекулярных примесей показано стрелками. Очистка идет до тех пор, пока концентрации примесей в золе и диализате не станут близкими по величине (точнее, пока не выравняются химические потенциалы в золе и диализате). Если обновлять растворитель, то можно практически полностью избавиться от примесей. Такое использование диализа целесообразно, когда цель очистки – удаление всех низкомолекулярных веществ, проходящих сквозь мембрану. Однако в ряде случаев задача может оказаться сложнее – необходимо освободиться только от определенной части низкомолекулярных соединений в системе. Тогда в качестве внешней среды применяют раствор тех веществ, которые необходимо сохранить в системе. Именно такая задача ставится при очистке крови от низкомолекулярных шлаков и токсинов (солей, мочевины и т.п.).

Ультрафильтрация. Ультрафильтрация – метод очистки путем продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры. Ультрафильтрами служат мембраны того же типа, что и для диализа.

Простейшая установка для очистки ультрафильтрацией показана на рис. 4 (смотри приложение). В мешочек из ультрафильтра наливают очищаемый золь или раствор ВМС. К золю прилагают избыточное по сравнению с атмосферным давление. Его можно создать либо с помощью внешнего источника (баллон со сжатым воздухом, компрессор и т. п.), либо большим столбом жидкости. Дисперсионную среду обновляют, добавляя к золю чистый растворитель. Чтобы скорость очистки была достаточно высокой, обновление проводят по возможности быстро. Это достигается применением значительных избыточных давлений. Чтобы мембрана могла выдержать такие нагрузки, ее наносят на механическую опору. Такой опорой служат сетки и пластинки с отверстиями, стеклянные и керамические фильтры.

Микрофильтрация. Микрофильтрацией называется отделение с помощью фильтров микрочастиц размером от 0,1 до 10 мкм. Производительность микрофильтрата определяется пористостью и толщиной мембраны. Для оценки пористости, т. е. отношения площади пор к общей площади фильтра, используют разнообразные методы: продавливание жидкостей и газов, измерение электрической проводимости мембран, продавливание систем, содержащих калиброванные частицы дисперсионной фазы, и пр.

Микропористые фильтры изготовляют из неорганических веществ и полимеров. Спеканием порошков можно получить мембраны из фарфора, металлов и сплавов. Полимерные мембраны для микрофильтрации чаще всего изготовляют из целлюлозы и ее производных.

Электродиализ. Очистку от электролитов можно ускорить, применяя налагаемую извне разность потенциалов. Такой метод очистки называется электродиализом. Его использование для очистки различных систем с биологическими объектами (растворы белков, сыворотка крови и пр.) началось в результате успешных работ Доре (1910). Устройство простейшего электродиализатора показано на рис. 5 (смотри приложение). Очищаемый объект (золь, раствор ВМС) помещают в среднюю камеру 1, а в две боковые камеры наливают среду. В катодную 3 и анодную 5 камеры ионы проходят сквозь поры в мембранах под действием приложенного электрического напряжения.

Электродиализом наиболее целесообразно очищать тогда, когда можно применять высокие электрические напряжения. В большинстве случаев на начальной стадии очистки системы содержат много растворенных солей, и их электрическая проводимость высока. Поэтому при высоком напряжении может выделяться значительное количество теплоты, и в системах с белками или другими биологическими компонентами могут произойти необратимые изменения. Следовательно, электродиализ рационально использовать как завершающий метод очистки, применив предварительно диализ.

Комбинированные методы очистки. Помимо индивидуальных методов очистки – ультрафильтрации и электродиализа – известна их комбинация: электроультрафильтрация, применяемая для очистки и разделения белков.

Очистить и одновременно повысить концентрацию золя или раствора ВМС можно с помощью метода, называемого *электродекантацией*. Метод предложен В. Паули. Электродекантация происходит при работе электродиализатора

без перемешивания. Частицы золя или макромолекулы обладают собственным зарядом и под действием электрического поля перемещаются в направлении одного из электродов. Так как они не могут пройти через мембрану, то их концентрация у одной из мембран возрастает. Как правило, плотность частиц отличается от плотности среды. Поэтому в месте концентрирования золя плотность системы отличается от среднего значения (обычно с ростом концентрации растет плотность). Концентрированный золь стекает на дно электродиализатора, и в камере возникает циркуляция, продолжающаяся до практически полного удаления частиц.

Коллоидные растворы и, в частности, растворы лиофобных коллоидов, очищенные и стабилизированные могут, несмотря на термодинамическую неустойчивость, существовать неопределенно долгое время. Растворы красного золя золота, приготовленные Фарадеем, до сих пор не подверглись никаким видимым изменениям. Эти данные позволяют считать, что коллоидные системы могут находиться в метастабильном равновесии.

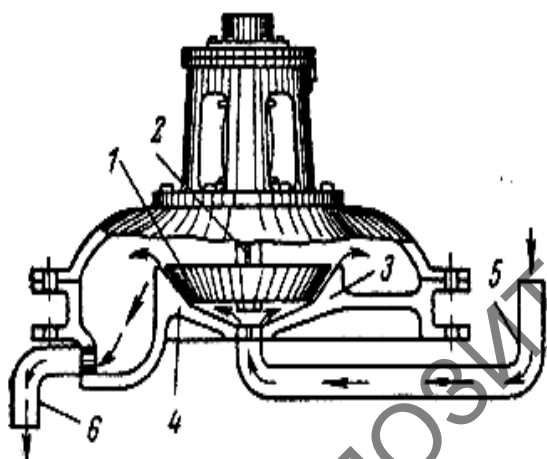


Рис. VIII, 11. Схема коллоидной мельницы.

1 — конический диск ротора; 2 — вал ротора;
3 — статор; 4 — пришлифованные рабочие поверхности.

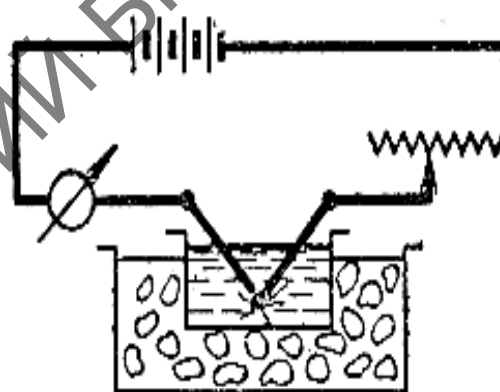


Рис. VIII, 12. Электродиализ.

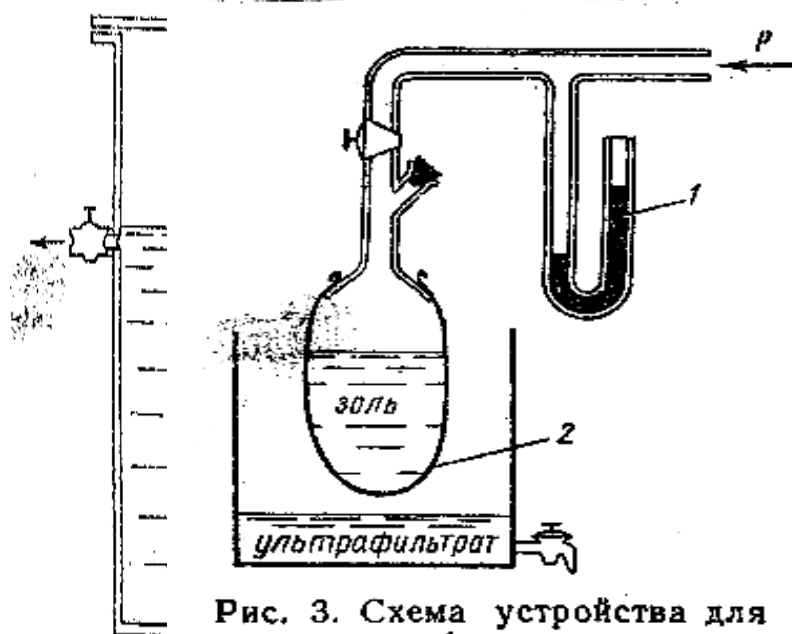


Рис. 3. Схема устройства для ультрафильтрации:

1 — манометр; 2 — мембрана (ультрафильтр)

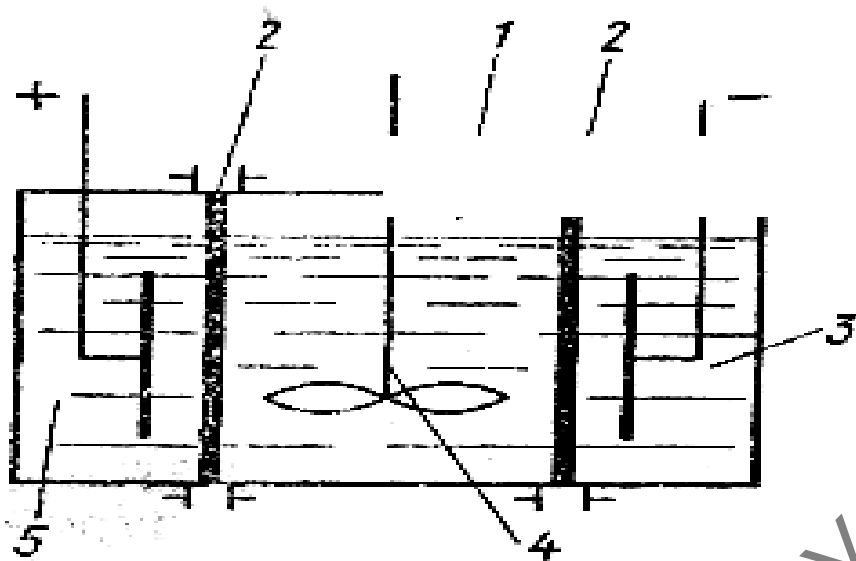


Рис. 4. Простейший электроанализатор:

1 — средняя камера; 2 — мембраны; 3 — катодная камера; 4 — мешалка; 5 — анодная камера

СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.

Оптические свойства дисперсных систем.

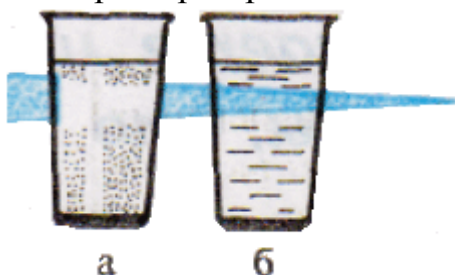
Оптические свойства дисперсных систем обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы. Особенности оптических свойств дисперсных систем определяются природой частиц, их размерами, соотношением между длиной волны электромагнитного излучения и размерами частиц. Одним из характерных оптических свойств является рассеяние света.

В зависимости от свойств частиц дисперсной фазы и их размеров свет, проходя через дисперсную систему, может

- поглощаться,
- отражаться
- рассеиваться.

Оптические свойства дисперсных систем.

Характерное свойство коллоидных растворов – их прозрачность. Коллоидные растворы внешне похожи на истинные растворы. Их отличают от последних по образующейся “светящейся дорожке” – конусу при пропускании через них луча света. Это явление называют *эффектом Тиндаля*. Более крупные, чем в истинном растворе, частицы дисперсной фазы золь отражают свет от своей поверхности, и наблюдатель видит в сосуде с коллоидным раствором светящийся конус. В истинном растворе он не образуется. Аналогичный эффект, но только для аэрозольного, а не жидкого коллоида, вы можете наблюдать в лесу и в кинотеатрах при прохождении луча света от киноаппарата через воздух кинозала.



Пропускание луча света через растворы;

а – истинный раствор хлорида натрия;

б – коллоидный раствор гидроксида железа.

При падении света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления:

- прохождение света частицами дисперсной фазы;
- преломление света частицами дисперсной фазы (если эти частицы прозрачны);
- отражение света частицами дисперсной фазы (если частицы непрозрачны);
- рассеяние света;
- адсорбция (поглощение) света дисперсной фазой с превращением световой энергии в тепловую.

Характер наблюдаемых явлений зависит от размеров частиц дисперсной фазы и их соотношения с длиной волны (λ) падающего света. **Прохождение** света наблюдается для прозрачных систем, в которых частицы много меньше длины волны падающего света ($r \ll \lambda$). **Преломление и отражение** света наблюдается для систем, в которых частицы много больше длины волны падающего света ($r \gg \lambda$). Визуально это явление выражается в мутности этих систем.

Рассеяние света наблюдается для систем, в которых частицы дисперсной фазы меньше, но соизмеримы с длиной волны падающего света ($r \approx 0.1 \lambda$). Именно такое соотношение выполняется для коллоидных растворов.

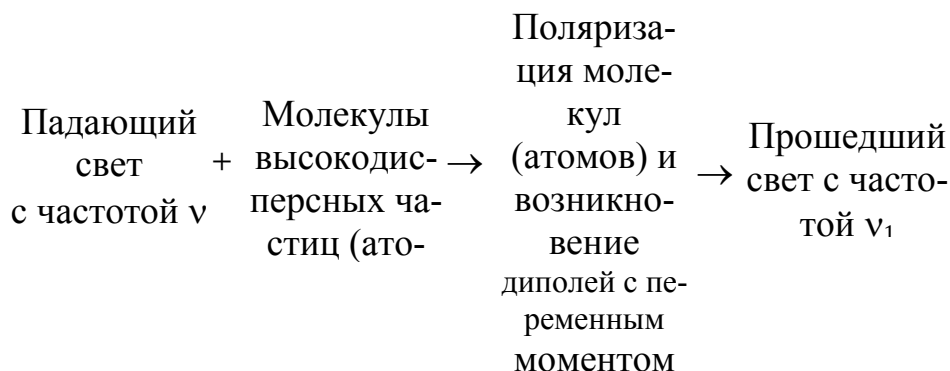
Белый свет (дневной, солнечный свет) полихроматичен, длина волны меняется от $4 \cdot 10^{-7}$ м (фиолетовый свет) до $7 \cdot 10^{-7}$ м (красный свет). Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени. Это означает, что при прохождении через коллоидный раствор пучка белого света преимущественно рассеиваются короткие волны – синей и фиолетовой части спектра. Поэтому бесцветный золь в рассеянном свете имеет голубоватую окраску, а в проходящем свете – красноватую. Это явление различной окраски коллоидного раствора в проходящем и рассеянном (отраженном) свете называется **опалесценцией**. При увеличении размера частиц зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны уменьшается.

В случае окрашенных растворов происходит наложение собственной окраски и окраски, вызванной опалесценцией (явление дихроизма света).

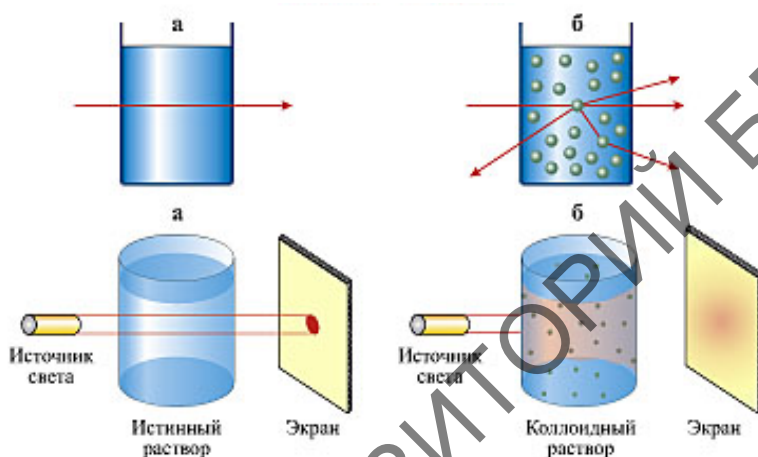
Все металлические золи уравнению Рэлея не подчиняются, так как их частицы сильно **поглощают свет**. Оптические свойства коллоидных систем используют при изучении размеров, формы, структуры и концентрации коллоидных частиц

Дисперсные системы способны к рассеянию света. В результате рассеяния проходящий через коллоидный раствор луч света становится видимым

.Этот вид рассеяния называется *опалесценцией* (в молекулярных и ионных растворах этот эффект не наблюдается).



Схематически процесс рассеяния света выглядит так:



Р и с. 1. Иллюстрация эффекта Тиндаля

Так как частицы коллоидных систем имеют размеры не более 10^{-7} м, а длина лучей видимого света находится в пределах от $4 \cdot 10^{-7}$ м (фиолетовая область) до $7 \cdot 10^{-7}$ м (красная область), то в коллоидных системах наблюдается только *светорассеяние*, а не отражение световых лучей (как в грубодисперсных системах).

Сущность процесса светорассеяния состоит в том, что световой луч, встречая на своем пути частицу как бы огибает ее и несколько изменяет свое направление. В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения чаще всего голубоватых оттенков.

Теория светорассеяния была разработана Д. Рэлеем.

Теория светорассеяния Рэлея

При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света. В **однородной** среде свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении. Если же в среде имеются неоднородности с другими показателями преломления, напри-

мер, коллоидные частицы, то диполи излучают нескомпенсированное излучение во всех направлениях - рассеянный свет, однако интенсивность рассеяного света в различных направлениях различна. Рассеянный свет имеет такую же длину волны, как и падающий свет, т.е. при светорассеянии длина волны не изменяется.

Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность рассеяного света (J_p) с интенсивностью падающего света (J_0) для коллоидного раствора, в котором частицы:

- имеют сферическую форму радиуса “ r ”;
- не проводят электрический ток (т.е. являются неметаллическими);
- не поглощают свет (т.е. бесцветные);
- сам раствор является разбавленным в такой степени, чтобы расстояние между частицами в нем было больше, чем длина волны падающего света.

Уравнение Рэля:

$$J_p = J_0 K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}$$

$$\text{где } K = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

здесь ν - частичная концентрация (концентрация частиц);

V - объем одной частицы;

λ - длина волны света;

J_0 - интенсивность падающего света;

J_p - интенсивность рассеяного света;

n_1 - показатель преломления частицы;

n_0 - показатель преломления среды.

Уравнение показывает, что $J_p = f(J_0, \nu, V, \lambda, n_1 \text{ и } n_0)$. Рассмотрим зависимость J_p от этих величин.

1. J_p тем больше, чем больше разница в показателях преломления частицы и среды: $n_1 - n_0$. При этом, светорассеяние может отсутствовать и в неоднородной среде, если показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды одинаковы.

2. J_p прямо пропорциональна ν . Это позволяет пользоваться измерениями светорассеяния для определения концентрации золя с частицами постоянного размера. В нашем лабораторном практикуме мы будем использовать этот метод для определения концентрации канифоли в коллоидном растворе.

3. J_p пропорциональна радиусу кубу радиуса частицы.

Однако эта зависимость сохраняется только в области, где выполняется неравенство: $2\pi r^2 / \lambda < 0,3$.

4. Зависимость J_p от λ .

Интенсивность J_p обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени. Это означает, что при прохождении пучка белого света преимущественно рассеиваться должны наиболее короткие волны - синей и фиолетовой

частей спектра. Поэтому бесцветный коллоидный раствор в рассеянном свете имеет голубоватую окраску, а в проходящем свете - красноватую.

Зависимость J от λ^4 имеет и практическое значение, например в сигнализации. Красный цвет выбран сигналом опасности именно потому, что он виден в туманную погоду на большие расстояния, чем любой другой вследствие малого рассеяния. Малое рассеяние инфракрасных и коротких радиоволн используется для локации. Зеленые растения планеты поглощают именно красные лучи солнечного света, потому что они менее всего рассеиваются атмосферой Земли

Рэлеевское светорассеяние характерно для неэлектропроводных, оптически однородных и прозрачных частиц («белые золи»). В соответствии с уравнением Рэля, интенсивность рассеянного света при прочих равных условиях зависит от размеров частиц и их численной концентрации:

$$I_p = k_1 v_q V^2 I_0 \left(\frac{\rho}{\rho} \right) = k_1 v_m \left(\frac{4\pi r^3}{3\rho} \right),$$

где k_1 – коэффициент пропорциональности, означает, что другие члены уравнения неизменны.

При умножении числителя и знаменателя уравнения на ρ (плотность материала частиц дисперсной фазы) произведение $v_q V_p$ соответствует массе дисперсной фазы в единице объема, т.е. массовой концентрации $v_m \Rightarrow$ интенсивность рассеянного света пропорциональна при постоянной массовой концентрации размеру частиц дисперсной фазы в третьей степени. Из уравнения Рэля:

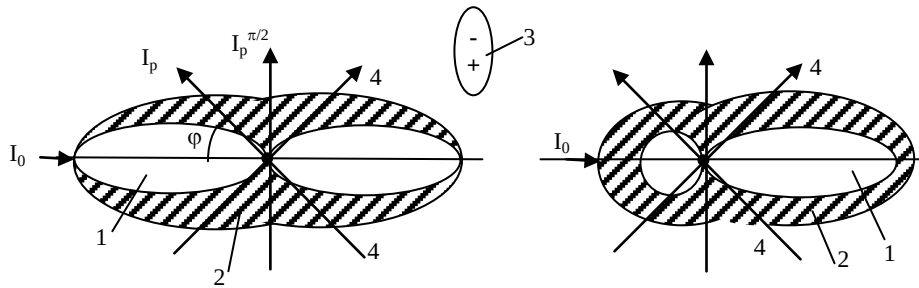
$$I_p = \frac{k_2 I_0}{\lambda^4}.$$

Интенсивность рассеянного света зависит от показателей преломления фазы (n_1) и среды (n_2):

$$I_p = K_3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right) I_0.$$

Если $n_1 = n_2$, рассеяния не происходит, в однородных средах светорассеяния не наблюдается.

Свет рассеивается во всех направлениях (свет – векторная величина). Но его интенсивность неодинакова по направлениям, и может быть представлена в виде векторной диаграммы Ми.



Р и с.2. Рассеяние света малой (а) и крупной (б) частицей: 1 и 2 – неполяризованная и поляризованная части света соответственно; 3 – полярная молекула (диполь). 4

Рассеянный свет обычно поляризован. Причина поляризации – поперечная анизотропия (неоднородность) световых лучей. На рис.2 – рассеянный свет не поляризован в направлении падающего луча и полностью поляризован в плоскости, перпендикулярной падающему световому лучу. В это направлении образуется седловина. Максимальная интенсивность поляризованного света достигается на краях седловины, прямые 4, когда угол между падающим и рассеянным светом $\varphi \approx 55^\circ$. Если падающий свет не поляризован, то интенсивность рассеянного света (отношение I_p/I_0 пропорционально величине $1 + \cos^2\varphi$. При $\varphi = 0$ рассеяние максимально, при $\varphi = 90^\circ$ оно отсутствует ($I_p = 0$).

При значительной концентрации частиц, когда расстояние между частицами меньше длины волны падающего света, уравнение Рэлея теряет смысл.

Различие опалесценции и флуоресценции: оба явления связаны со свечением растворов. При опалесценции свечение вызвано рассеянием света коллоидным раствором. Флуоресценция характерна только для истинных растворов и связана с поглощением света одной длины волны и излучением света другой длины волны; в результате чего в отраженном свете раствор приобретает окраску. При опалесценции в отличие от флуоресценции рассеянный свет частично поляризован.

На явлении светорассеяния основаны следующие методы изучения коллоидных систем:

Ультрамикроскопия: при наблюдении в микроскоп коллоидные частицы видны на темном фоне как световые точки, находящиеся в броуновском движении. Этот метод исследования коллоидных систем позволяет определить средний размер частиц и получить представление об их форме.

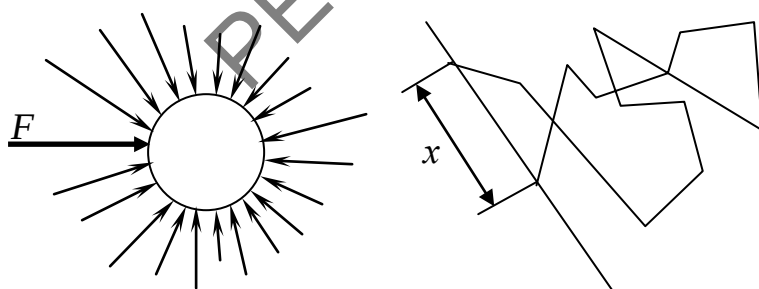
Нефелометрия: определяя интенсивность светорассеяния данной коллоидной системой, можно определять размер частиц и (или) концентрацию дисперсной фазы, а также изучать явления коагуляции.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем, как и обычных растворов, обнаруживаются в таких явлениях как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление. Частицы коллоидных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются всем молекулярно-кинетическим законам

Броуновское движение проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. В зависимости от размера частиц их движение может принимать различные формы. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации.

Мельчайшие частицы незначительной массы испытывают неодинаковые удары со стороны молекул дисперсионной среды, возникает сила, движущая частицу, направление и импульс силы, непрерывно меняются, поэтому частица совершает хаотические движения.



Среднее расстояние, проходимое молекулой до столкновения с соседней, называют средней длиной свободного пробега. Молекулы обладают различной кинетической энергией. При данной температуре среднее значение кинетической энергии молекул остается постоянным, составляя для одной молекулы и одного моля:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT; \quad E = \frac{Mv^2}{2} = \frac{3}{2} RT,$$

где m – масса одной молекулы;

M – масса одного моля;

v – скорость движения молекул;

k – константа Больцмана;

R – универсальная газовая постоянная.

Флуктуация значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды (т.е. отклонение от среднего) и является причиной молекулярно-кинетических свойств.

Определили эти изменения и связали их с молекулярно-кинетическими свойствами среды в 1907 году А. Эйнштейн и М. Смолуховский. В основе расчета – не истинный путь частицы дисперсной фазы, а сдвиг частиц. Если путь частицы определяется ломаной линией, то сдвиг x характеризует изменение координат частицы за определенный отрезок времени. Средний сдвиг определяет среднеквадратичное смещение частицы:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где n — число смещений (число отрезков ломаной линии); Δ_i — отдельные проекции смещения частицы на ось x . А. Эйнштейном и М. Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время τ равно

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau,$$

где D – коэффициент диффузии, τ – время.

Эйнштейн нашел, что коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

где η – вязкость среды, N_A – число Авогадро, r — радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя.

Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии является одним из основных в коллоидной химии, с его помощью можно определить размер частиц коллоидных растворов и молекулярную массу полимеров. Для этого надо лишь экспериментальным путем найти значение коэффициента диффузии D . Для определения величины D необходимо измерить скорость изменения концентрации в слое раствора, в котором происходит диффузия. Концентрацию

чаще всего определяют оптическими методами, измеряя показатель преломления, оптическую плотность раствора и т. п.

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина Δ^2 обратно пропорциональна радиусу частицы r . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения. С увеличением размера частиц прежде всего прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается только колебательное.

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_i^2}{n_i}},$$

где x_1, x_2, x_i – сдвиг частиц за определенное время.

Теория броуновского движения исходит из представления о взаимодействии случайной силы $f(\tau)$, характеризующей удары молекул, силы F_τ , зависящей от времени, и силы трения при движении частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде со скоростью v . Уравнение броуновского движения (уравнение Ланжевена) имеет вид: $m \left(\frac{dv}{d\tau} \right) + \eta v = F_\tau + f(\tau)$, где m – масса частицы; η – коэффициент вязкости дисперсионной среды. Для больших промежутков времени ($\tau \gg m/\eta$) инерцией частиц ($m(dv/d\tau)$) можно пренебречь. После интегрирования

уравнения $\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_i^2}{n_i}}$ при условии, что среднее произведение импульсов случайной силы равно нулю, среднее значение флуктуации (средний сдвиг) равно: $\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}}$, где τ – время; r – радиус частиц дисперсной фазы; N_A –

число Авогадро частиц.

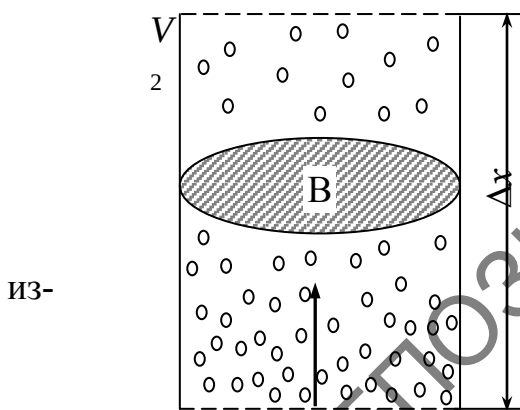
В этой формуле $\frac{RT}{N_A}$ характеризует молекулярно-кинетические свойства дисперсионной среды, η – ее вязкость, r – радиус частиц – параметр, относящийся к дисперсной фазе, а время τ определяет взаимодействие дисперсионной среды с дисперсной фазой.

Кроме поступательного, возможно вращательное броуновское движение для двухмерных частиц и частиц неправильной формы (нитей, волокон, хлопьев и т.д.).

Броуновское движение наиболее интенсивно проявляется в высокодисперсных системах (размеры частиц $10^{-9} \div 10^{-7}$ м), несмотря на то, что молекулы дисперсионной среды действуют также и на частицы средне- и грубодисперсных систем. Но в связи со значительным размером частиц число ударов молекул резко увеличивается. По законам статистики, импульс действия сил со стороны молекул среды взаимно компенсируется, а значительная масса и инерция крупных частиц оставляет воздействие молекул без последствий.

Диффузия

Диффузией называют самопроизвольное распространение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Различают следующие виды диффузии: молекулярную, ионную и коллоидных частиц.



Р и с.3. Диффузия частиц в дисперсной системе

Ионная диффузия связана с самопроизвольным перемещением ионов.

Диффузия высокодисперсных коллоидных частиц показана на рис.3. В нижней части концентрация частиц больше, чем в верхней,

$v_1 > v_2$ (где $v = \frac{N}{V_{д.с.}}$, $м^3$ – численная концентра-

ция частиц, N – число частиц дисперсной фазы, $V_{д.с.}$ – объем дисперсной системы). Диффузия направлена из области с большей концентрации в область с меньшей концентрацией, т.е. снизу вверх (на рис. показано стрелкой). Диффузия характеризуется определенной скоростью перемещения вещества через поперечное сечение B , которая равна $\frac{dm}{d\tau}$.

На расстоянии Δx разность концентраций составит $v_2 - v_1$, т.к. $v_1 > v_2$, эта величина отрицательна. Изменение концентрации, отнесенное к единице расстояния, называют градиентом концентрации $\frac{v_2 - v_1}{\Delta x}$ или (в дифф. форме) $\frac{dv}{dx}$.

Скорость перемещения вещества пропорциональна градиенту концентрации и площади B , через которую происходит движение диффузионного потока, т.е.

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \frac{dv}{dx} B; \quad \boxed{dm = -D \frac{dv}{dx} B d\tau}$$

- основное уравнение диффузии в дифференциальной форме.

Скорость диффузии ($\frac{dm}{d\tau}$) величина положительная, а градиент концентрации $\frac{dv}{dx}$ - отрицателен.; поэтому перед правой частью уравнения – знак «минус». Коэффициент пропорциональности D – это коэффициент диффузии. Основное уравнение справедливо для всех видов диффузии, в т.ч. и для коллоидных частиц. В интегральной форме оно применимо для двух процессов – стационарного и нестационарного:

1) для стационарного процесса: $\frac{dv}{dx} = \text{const}$. Значительное число диффузионных процессов близко к стационарным. Интегрируя $dm = -D \frac{dv}{dx} B d\tau$, получим:

$$\int_0^m dm = \int_0^\tau -D \frac{dv}{dx} B d\tau;$$

$$\boxed{m = -D \frac{dv}{dx} B \tau} \text{ - I-й закон диффузии Фика.}$$

Физический смысл коэффициента диффузии D : если $-\frac{dv}{dx} = 1$, $B = 1$ и $\tau = 1$, то $m = D$, т.е. коэффициент диффузии численно равен массе диффундирующего вещества, когда градиент концентрации, площадь сечения диффузионного потока и время равны единице. Равенство только численное, т.к. размерность коэффициента диффузии $[m^2/c]$ не соответствует размерности массы.

2) для нестационарного процесса: $\frac{dv}{dx} \neq \text{const.}$ Тогда интегрирование

основного уравнения с учетом изменения градиента концентрации усложняется. При отсутствии в среде градиентов температуры, давления, электрического потенциала из уравнения $m = -D \frac{dv}{dx} B \tau$ определим массу вещества m_1 , переносимого в результате диффузии в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению переноса ($B = 1$ и $\tau = 1$): $m_1 = -D \frac{dv}{dx}$, с учетом которого можно определить пространственно-временное распределение концентрации:

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} (m_1) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial v}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \text{второй закон Фика.}$$

На рис.3 представлена одномерная диффузия, определяющая движение вещества в одном направлении. Возможна также двух- и трехмерная диффузия вещества (диффузия вещества в двух и трех направлениях), описываемая уравнением: $I = -D \text{grad} v$, где I – вектор плотности диффузионного потока; $\text{grad} v$ – градиент поля концентрации.

Для трехмерной диффузии, по второму закону Фика, запишем:

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}.$$

Для двумерной диффузии в правой части уравнения ограничиваемся выражениями для x и y .

Значения коэффициента диффузии для видов её распределяются так: ионная – $D = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; молекулярная – $D = 10^{-9}$; коллоидных частиц – $D = 10^{-10}$. Отсюда видно, что диффузия коллоидных частиц затруднена по сравнению с двумя другими видами. Так, скорость диффузии частиц карамели (дисперсная фаза – коллоидный раствор) в 100 – 1000 раз меньше скорости диффузии молекул сахара (молекулярный раствор). Соответственно в газах D увеличивается до 10^{-4} , в твердых телах снижается до $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Количественно диффузия определяется коэффициентом диффузии, связанным со средним сдвигом соотношением: $\overline{x^2} = 2D\tau$; $\tau = \frac{\overline{x^2}}{2D}$ - продолжительность диффузии.

Диффузия высокодисперсных частиц совершается беспорядочно с большей вероятностью в сторону меньшей концентрации. При выводе соотношения $\tau = \frac{\overline{x^2}}{2D}$ приняты следующие допущения: частицы дисперсной фазы движутся независимо друг от друга, между ними отсутствует взаимодействие; средняя энергия поступательных движений частиц равна $0,5 kT$.

Используя формулу определения среднего сдвига, коэффициент диффузии можно представить в виде: $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ (k – константа Больцмана, равная $k = \frac{R}{N_A}$). Если D известен, найдем размер частиц.

$r = \frac{RT}{6\pi\eta DN_A}$; $r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \Rightarrow$ чем больше размер частиц, тем меньше коэффициент диффузии, менее интенсивна сама диффузия.

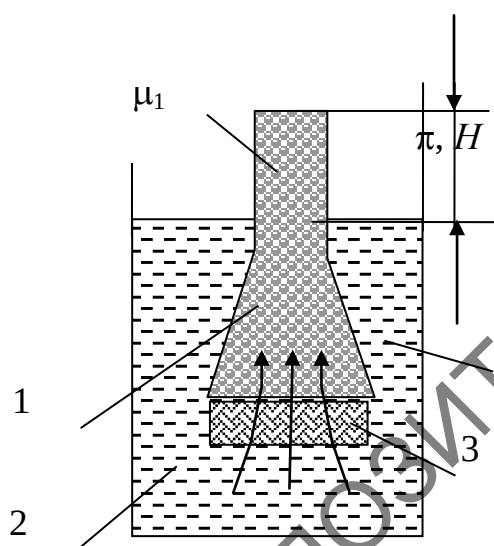
Диффузия в полной мере проявляется у высокодисперсных систем ($10^{-9} - 10^{-7}$ м), ослаблена у среднедисперсных ($10^{-7} - 10^{-5}$ м) и практически отсутствует у грубодисперсных систем ($>10^{-5}$ м). Коэффициент диффузии зависит и от формы частиц, что не учтено в уравнении $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$. Поэтому формула $r = \frac{kT}{6\pi\eta D}$ определяет размер только коллоидных **шарообразных** частиц (или приведенный к шарообразному размер частиц неправильной формы).

Осмотическое давление

При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей, выравнивающей концентрацию. Этот процесс называется **осмосом**.

Осмоз – процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией. Давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, называют осмотическим давлением.

На схеме (рис.4.) в сосуд с полупроницаемой перегородкой 3, помещен раствор 1. Перегородка пропускает дисперсионную среду (растворитель), но является препятствием для коллоидных частиц (растворенных веществ). Снаружи перегородки – чистый растворитель 2. Концентрация раствора по обе стороны перегородки различна. Внутри сосуда 1 часть раствора занимают молекулы растворенного вещества (частицы дисперсной фазы) $\Rightarrow$ концентрация растворителя там меньше, чем в емкости 2 с чистым растворителем.



Р и с. 4. Схема осмоса: 1 – сосуд с раствором; 2 – емкость с растворителем; 3 – полупроницаемая мембрана

За счет диффузии жидкость из области более высокой концентрации перемещается в область меньшей концентрации (из емкости 2 в сосуд 1). С кинетической точки зрения это обусловлено тем, что число ударов молекул о мембрану растворителя со стороны чистого или более разбавленного раствора больше, чем со стороны раствора, что и заставляет перемещаться растворитель через поры мембраны туда, где его меньше (т.е. в область раствора).

С термодинамической точки зрения, химический потенциал μ_2 чистой жидкости больше μ_1 растворителя в растворе, процесс самопроизвольно идет в сторону меньшего химического потенциала до их выравнивания: $\mu_2 = \mu_1$.

В результате перемещения жидкости в емкости 1 создается избыточное давление π , называемое осмотическим. Растворитель, проникающий в область раствора 1, поднимает уровень жидкости на высоту H , что компенсирует давление чистого растворителя в сторону раствора. Наступает момент, когда вес столба жидкости в области раствора уравнивается давлением растворителя.

Осмотическое давление – такое избыточное давление над раствором, которое необходимо для исключения переноса растворителя через мембрану. Осмотическое давление равно тому давлению, которое производила бы дисперсная фаза (растворенное вещество), если бы она в виде газа при той же температуре занимала тот же объем, что и коллоидная система (раствор)

Осмотическое давление π достаточно разбавленных коллоидных растворов может быть найдено по уравнению:

$$\pi = \frac{m_{\text{общ}}/m}{VN_A} RT = \frac{vRT}{N_A} = vkT \text{ или } \boxed{\pi = \frac{c}{M} RT} \text{ - уравнение Вант-Гоффа}$$

где $m_{\text{общ}}/m$ – масса растворенного вещества; m – масса одной частицы; V – объем частицы; N_A – число Авогадро; T – абсолютная температура; v – частичная концентрация; k – постоянная Больцмана; M – масса одного моля растворенного вещества; c – массовая концентрация.

В коллоидных растворах роль отдельной «молекулы» играет коллоидная частица, состоящая из множества молекул. Поэтому для них в уравнении Вант – Гоффа нельзя применять молярную концентрацию в обычном понимании этого термина. Вместо нее мы должны взять частичную концентрацию, которая выражается числом коллоидных частиц в единице объема и обозначается v .

$$\pi = \frac{v}{N_A} RT = vkT,$$

где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ – константа Больцмана.

Из уравнения Вант – Гоффа следует, что осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц.

Осмотическое давление коллоидных растворов намного меньше, чем для истинных растворов такой же массовой концентрации, так как из-за больших размеров число коллоидных частиц в единице объема намного меньше числа молекул в истинном растворе.

ЛЕКЦИЯ 2.

Седиментация в дисперсных системах.

Седиментационно – диффузионное равновесие.

Грубодисперсные системы под действием гравитационных сил будут оседать (седиментировать). В результате в системе устанавливается определенное равновесие распределения частиц по высоте. Коллоидные системы по устойчивости занимают промежуточное положение между истинными растворами (*max*) и грубодисперсными растворами (*min*). На каждую частицу дисперсной фазы действует 3 силы:

1. Сила тяжести F_T .
2. Архимедова сила F_A .
3. Сила трения $F_{тр}$.

Сила седиментации будет результирующей между первой и второй силой

$$F_{с\text{ед}} = F_T - F_A = V(\rho - \rho_0)g$$

Если $\rho > \rho_0$, $F_{с\text{ед}} > 0$ – происходит оседание частиц. Если $F_{с\text{ед}} < 0$ – то частицы всплывают. Результирующая сила, действующая на частицу:

$$F_{рез} = F_{с\text{ед}} - F_{тр} = V(\rho - \rho_0)g - BU,$$

где B – коэффициент трения; U – скорость седиментации

ρ – плотность частицы дисперсной фазы; ρ_0 – плотность дисперсионной среды.

Сила трения, согласно закону Стокса

$$F_{тр} = 6\pi\eta u \quad \text{при равновесии } F_{с\text{ед}}$$

$$6\pi\eta u = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_0) \quad \text{для сферических частиц}$$

Отсюда уравнение скорости оседания и радиуса частиц

$$U = \frac{2g(\rho - \rho_0)}{9\eta}$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Результатами седиментационного анализа может служить интервал радиусов частиц в данной системе, просто радиус частиц или доля фракций определенного радиуса.

Способность к седиментации принято выражать через константу седиментации S , которая определяется скоростью седиментации:

$$S_{\text{сед}} = \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{U}{g}$$

Для сферических частиц эта константа равна

$$S_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}$$

Из уравнения следует, что S зависит как от размеров частиц, так и от природы среды. За единицу измерения S принят сведберг (сб), равный 10^{-13} с.

Часто для характеристики процесса седиментации используют удельный поток седиментации $I_{\text{сед}}$.

Удельный поток седиментации – это число частиц, оседающих в единицу времени через сечение единичной площади, нормальное к направлению седиментации.

Размерность: $[i_{\text{сед}}] = \text{част}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

Из определения $i_{\text{сед}}$ следует: $i_{\text{сед}} = U_{\text{сед}} \cdot v$, где v – частичная концентрация частиц в дисперсной системе.

Подставив в это уравнение $U_{\text{сед}}$, получим: $i_{\text{сед}} = \frac{V(\rho - \rho_0) \cdot g}{S} \cdot v$, где плотность частиц ρ и среды ρ_0

Таким образом, удельный поток прямо пропорционален V , v , $(\rho - \rho_0)$ и обратно пропорционален S . Подставив эти выражения в уравнение, получим

$$i_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0) \cdot g \cdot v}{9\eta}$$

Значит, в случае сферических частиц удельный поток прямо пропорционален квадрату радиуса и обратно пропорционален вязкости среды.

Рассматривая процесс седиментации, мы не учитываем броуновского движения, в котором участвуют частицы. Следствием броуновского движения, является диффузия, которая стремится выровнять концентрацию частиц по всему объёму, в то время как седиментация приводит к увеличению концентрации в нижних слоях.

Таким образом, наблюдается два противоположных потока: поток седиментации $i_{\text{сед}}$ и поток диффузии $i_{\text{диф}}$.

$$i_{\text{диф}} = -D \left(\frac{dv}{dh} \right), \text{ где } D = \frac{kT}{B}$$

В результате конкуренции этих потоков возможны три варианта:

$$1. \quad \frac{i_{\text{сед}}}{i_{\text{диф}}} \gg 1, \text{ т.е. } i_{\text{сед}} \gg i_{\text{диф}}, \text{ т.е.}$$

Чтобы выполнилось это неравенство, значения T и $\frac{dv}{dh}$ должны быть малы, а $(\rho - \rho_0)$ и v – велики. В реальных условиях эти параметры заметно изменить сложно, а радиус частиц в дисперсных системах изменяется в широком интервале: от 10^{-7} до 10^{-2} см и именно радиус частиц является определяющим. Установлено, что данное неравенство соблюдается, когда $r \geq 10^{-3}$ см. В этих случаях диффузией можно пренебречь, идёт *быстрая седиментация – система является седиментационно неустойчивой*.

$$2. \quad \frac{i_{\text{сед}}}{i_{\text{диф}}} \ll 1, \text{ т.е. } i_{\text{сед}} \ll i_{\text{диф}},$$

$$\text{т.е. } \frac{4\pi^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot gv}{3B} \ll - \left(\frac{kT}{B} \right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

Это условие должно выполняться, когда T и $\frac{dv}{dh}$ велики, а $(\rho - \rho_0)$ и v – малы. Но и здесь решающую роль играет радиус частиц. Установлено, что это неравенство выполняется при $r \leq 10^{-5}$ см. В этом случае можно пренебречь седиментацией, диффузия приведёт к равномерному распределению частиц по

всему объёму сосуда. *Дисперсная система является седиментационно устойчивой.*

$$3. \frac{i_{сед}}{i_{диф}} \approx 1, \text{ т.е. } i_{сед} \approx i_{диф},$$

$$\text{т.е. } \frac{4\pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g v}{3B} \approx - \left(\frac{kT}{B} \right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

В системе имеет место *седиментационно-диффузионное равновесие.*

Проинтегрируем это уравнение, разделив переменные:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot dh = -kT \left(\frac{dv}{v} \right)$$

$$- \int_{v_0}^{v_h} d \ln v = \int_{h=0}^h \left(\frac{4\pi r^3 (\rho - \rho_0) g}{3kT} \right) dh;$$

$$\text{Примем } A = \frac{4\pi r^3 (\rho - \rho_0) g}{3kT},$$

$$- \int_{v_0}^{v_h} d \ln v = A \int_{h=0}^h dh,$$

где v_0 – концентрация частиц на дне сосуда;

v_h – концентрация частиц на высоте h от дна.

$$\text{Отсюда } \ln \left(\frac{v_0}{v_h} \right) = A \cdot h \quad v_h = v_0 \exp[-Ah]$$

$$\boxed{n_h = n_0 \cdot e^{-Ah}} - \text{гипсометрический закон Лапласа-Перрена.}$$

В этом случае система является *седиментационно-устойчивой*, но распределение частиц в ней *не равномерное, а равновесное*. Это распределение наблюдается, когда $10^{-5} < r < 10^{-3}$ см.

Если сравнить седиментацию с учетом диффузии и без нее, то видно различие факторов обуславливающих кинетическую устойчивость. Эти факторы позволяют различать кинетическую седиментационную устойчивость (КСУ) и термодинамическое равновесие, которого не может быть при КСУ. Мерой КСУ является величина, обратная константе седиментации.

$$КСУ = \frac{1}{S_{сед}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}$$

Эта устойчивость обеспечивается гидродинамическими факторами: вязкостью и плотностью среды, плотностью и размерами частиц. КСУ измеряется в обратных сведбергах: $\text{обр. св.} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие). Через какой-то промежуток времени все частицы могли бы осесть, как бы малы они ни были. Однако этому противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. Между процессами седиментации и диффузии устанавливается равновесие, характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте столба суспензии. Мелкие частицы сильнее испытывают влияние диффузии и располагаются в основном в верхних слоях, более крупные частицы под действием силы тяжести располагаются в нижних слоях. Установившееся состояние системы называют *седиментационно-диффузионным равновесием*. Путем подсчета частиц на двух уровнях можно определить массу и радиус частиц.

Если при установившемся седиментационно-диффузионном равновесии основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время окажется в осадке, систему считают *кинетически (седиментационно) неустойчивой*. Такая ситуация характерна для микрогетерогенных систем (суспензий, эмульсий). Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является *кинетически (седиментационно) устойчивой*. К таким системам относятся коллоидные растворы.

В реальных системах частицы обычно неоднородны по размерам, и в задачу седиментационного анализа входит определение *распределения частиц по размерам*, т.е. относительного содержания различных фракций частиц (*фракцией* называют совокупность частиц, имеющих размеры, лежащие в определенных пределах) в полидисперсной системе.

ЛЕКЦИЯ №3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

(на примере гидрофобных золей)

Понятие об электрокинетических явлениях в гидрофобных золях

Электроосмос - это явление переноса дисперсионной среды через неподвижную капиллярно - пористую перегородку под действием внешнего электрического поля.

Электрофорез - это явление переноса частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Потенциал течения - это явление возникновения разности потенциалов на электродах, расположенных по обеим сторонам неподвижной капиллярно - пористой перегородки, через которую продавливается жидкость.

Реально это явление может возникнуть при течении жидкости через **пористое** тело под действием перепада давлений, при таком течении возникает **разность потенциалов**. Возникновение $\Delta\phi$ Квинке наблюдал при течении воды и водных растворов через разнообразные пористые материалы (глина, дерево, песок, графит и т.д.). Это явление характерно и для живых организмов. Например, при движении крови в артериях возникает потенциал течения малой величины ($\sim 0,001 \sim 0,002$ В), имеющий, однако, важное биологическое значение. Одна из волн электрокардиограммы связана с этим потенциалом. Считается, что при восприятии звука органами слуха также участвует потенциал течения.

Потенциал седиментации - это явление возникновения разности потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте в сосуде, в котором идет оседание частиц дисперсной фазы, т.е. разность потенциалов возникает в результате движения частиц.

Все эти четыре явления: электроосмос, электрофорез, потенциал седиментации, потенциал течения объединяют общим названием **электрокинетические явления**, т.к. в них обнаруживается связь между **электрическим полем** и **полем скоростей** (кинетическим полем). Эти явления нашли широкое применение. Электроосмос используют для ускорения и повышения эффективности процесса сушки - сушат торф, древесину; дубления кожи, пропитки материалов различными композициями; фильтрации (т.н. электроосмотическая фильтрация). Однако применение электроосмоса ограничено большим потреблением электроэнергии.

Электрофорез широко используется:

- для получения чистого каолина из глинистой суспензии (частицы каолина осаждаются на одном из электродов;
- для нанесения покрытий на различные поверхности самых сложных конфигураций, например, грунтовка кузовов автомобилей;
- для обезвоживания;
- для получения активированных катодов для радиоламп;
- в медицине, как метод введения лекарственных средств в организм человека.

Явления потенциала течения и потенциала седиментации наблюдаются в производствах, в которых осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива, осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникнуть высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

Очевидно, что причина электрокинетических явлений заключена в противоположности знаков зарядов твердой частицы и жидкой дисперсионной среды, т.е. на поверхности твердой частицы существует двойной электрический слой (ДЭС). Как же он образуется?

Пути образования ДЭС

Возможны два принципиально разных пути образования ДЭС:

I путь - **избирательная адсорбция** поверхностью твердой частицы ионов из дисперсионной среды.

II путь - **ионизация поверхностных молекул** твердой частицы. Рассмотрим их подробнее.

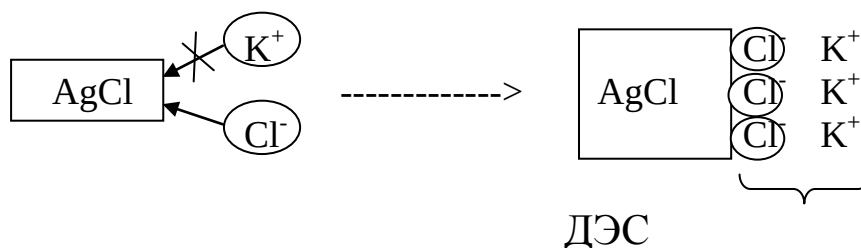
I путь. Здесь возможны два случая:

а) Избирательная адсорбция ионов, способных достраивать кристаллическую решетку частицы дисперсной фазы.

Здесь полезно вспомнить основные положения ионной адсорбции, рассмотренные в лекции №5. Одной из важных закономерностей ионной адсорбции является правило *Панета - Фаянса*; напомним его:

На поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку, т.е. те ионы, которые входят в состав твердой частицы или изоморфны ей.

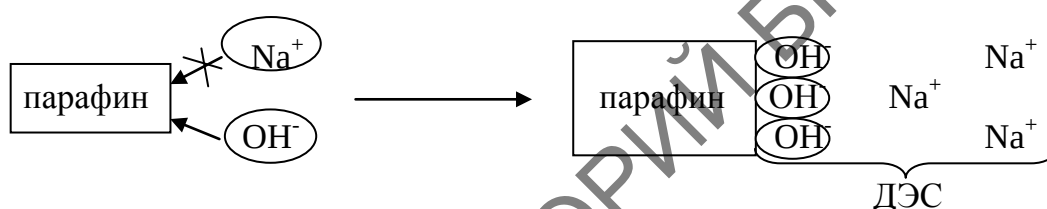
Например, твердые частицы хлорида серебра диспергированы в водном растворе хлорида калия (KCl).



В соответствии с правилом *Панета - Фаянса* на твердых частицах AgCl будут адсорбироваться только ионы Cl^- , т.к. они входят в состав AgCl, а ионы K^+ никакого отношения к AgCl не имеют. Ионы

Cl^- будут переходить из нейтральной жидкой среды на нейтральную твердую частицу и **придавать** ей заряд, одновременно и среда приобретает противоположный по знаку заряд, т.е. возникает ДЭС. Те ионы, которые придают заряд твердой частице, называются потенциалоопределяющими ионами, противоположнозаряженные - противоионами.

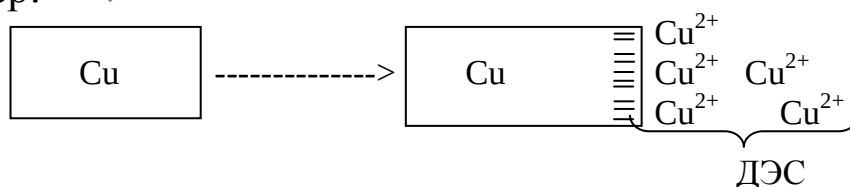
б) Избирательная адсорбция ионов без достройки кристаллической решетки твердой частицы, но в этом случае адсорбируемый ион должен обладать большой адсорбционной способностью, например « OH^- » или « H^+ ». Например, возникновение ДЭС на границе: частички твердого парафина - водный раствор щелочи. ДЭС образуется в результате избирательной адсорбции ионов гидроксильной группы (OH^-), т.к. их адсорбционная способность гораздо больше, чем у Na^+ или K^+ .



II путь. Здесь также выделяют обычно 2 случая:

а) В случае **гидрозолей металлов** в раствор переходят катионы металлов, а электроны остаются, заряжая поверхность твердой частицы **отрицательно**, а дисперсионную среду положительно (аналогично тому, как это происходит на электродах в гальванических элементах).

Пример:



б) В случае некоторых оксидов, солей, белков и т.д. с твердой поверхности в дисперсионную среду переходят ионы только какого-то **одного** заряда, ионы другого заряда остаются на твердой частице и придают ей заряд.

Пример: Гидрозоль диоксида кремния (SiO_2). Поверхностные молекулы диоксида кремния, реагируя с водой, образуют кремниевую кислоту:

$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$, которая, диссоциируя, отдает в раствор (дисперсионную среду) ионы H^+ :



$\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$, заряжая при этом частицу отрицательно, а среду - положительно. (Поэтому при соприкосновении H_2O с толченым кварцем среда (+) заряжена и передвигается к (-), вспомните электроосмос, электрофорез).

Аналогичная картина наблюдается при помещении поверхности стекла в водный раствор, т.к. основу стекла составляют силикаты,

ЛЕКЦИЯ №4

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ (ДЭС)

Основные положения строения ДЭС

1. ДЭС образован потенциалопределяющими ионами, находящимися на поверхности твердой частицы, и эквивалентным количеством противоионов, находящихся в жидкой дисперсионной среде вблизи поверхности твердой частицы.

2. Потенциалопределяющие ионы прочно связаны с твердой частицей **хемосорбционными** силами и **равномерно** распределены по ее поверхности.

3. Дисперсионная среда рассматривается как **непрерывная** (т.е. бесструктурная) среда, характеризующаяся диэлектрической проницаемостью (ϵ) и вязкостью (η).

4. ДЭС рассматривается как плоскопараллельный. Это допущение приемливо, если толщина ДЭС на много меньше, чем радиус кривизны поверхности твердой частицы. По этой же причине нам кажется плоской Земля, радиус которой около 6000 км, а расстояние, на которое видит человеческий глаз значительно меньше.

5. Противоионы имеют конечные размеры и, следовательно, не могут подходить к заряженной твердой поверхности ближе, чем на расстояние одного ионного радиуса.

6. Слой противоионов, компенсирующих заряд твердой поверхности, имеет сложное строение и состоит из 2-х частей:

- а) плотного слоя (адсорбционного слоя или слоя *Гельмгольца*);
- б) диффузного слоя (слоя *Гуи*).

7. Адсорбционный слой противоионов примыкает к заряженной поверхности твердой частицы и имеет толщину порядка диаметра

гидратированного противоиона (**d**). Те противоионы, которые попадают в это пространство, называются адсорбционными противоионами. Они связаны с заряженной твердой частицей двумя видами сил:

- адсорбционными силами;
- электростатическими силами.

Эти силы такие прочные, что противоионы адсорбционного слоя передвигаются вместе с твердой частицей, не отрываются от нее, образуя с ней **единое кинетическое целое - коллоидную частицу**. Противоионы адсорбционного слоя равномерно распределены в слое, поэтому падение потенциала происходит **линейно** и равно φ_d .

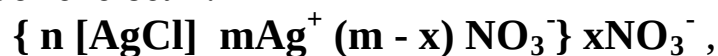
Диффузный слой имеет толщину δ , его образуют те противоионы, которые находятся от заряженной твердой частицы на расстоянии больше **d**, но в пределах расстояния δ . Эти противоионы притягиваются к частице только электростатическими силами, а следовательно, менее прочно, чем противоионы адсорбционного слоя. При движении твердой частицы они от нее отрываются. На противоионы диффузного слоя большое влияние оказывает тепловое движение, которое стремится равномерно распределить их по всему объему системы, его действие тем сильнее, чем дальше от заряженной поверхности находятся противоионы. Это приводит к установлению **динамического равновесного диффузного слоя**. Так как противоионы в диффузном слое распределены неравномерно, то и падение потенциала в нем (φ_δ) происходит также неравномерно - по какой-то криволинейной зависимости.

9. Полное падение потенциала в ДЭС называется термодинамическим потенциалом (φ_0):

$$\varphi_0 = \varphi_d + \varphi_\delta$$

Таким образом мы видим, что в ДЭС происходит полная компенсация суммарного заряда твердой поверхности суммарным зарядом противоионов и на границе ДЭС с дисперсионной средой потенциал равен нулю. Очевидно, что вышеизложенные положения строения ДЭС можно представить рисунком (8.1).

А можно записать в виде аналитического уравнения: формулы мицеллы лиофобного золь:



где n - число молекул, образующих дисперсную частицу;

m - число потенциалопределяющих ионов;

$(m - x)$ - число противоионов адсорбционного слоя;

x - число противоионов диффузного слоя.

Таким образом, мицеллой называют твердую частицу с ДЭС. Мицелла электронейтральна. Но что же будет происходить с ДЭС при движении твердой частицы? Чтобы ответить на этот вопрос, мы должны вспомнить, что противоионы ДЭС образуют адсорбционный и диффузный слой и связаны с заряженной твердой частицей в разной степени (см. пункты 6,7,8). Поэтому при движении частицы ДЭС разрывается, место разрыва называют **плоскостью скольжения фаз** (на рис.8.1. ее обозначили линией АВ). Плоскость скольжения фаз лежит или на границе: адсорбционный слой - диффузный слой противоионов, или в диффузном слое, но вблизи этой границы. Потенциал, который возникает на плоскости скольжения (АВ), называется **электрокинетическим** потенциалом или дзета - потенциалом, по названию буквы греческого алфавита, которым он обозначается - ξ .

h - расстояние от твердой поверхности вглубь дисперсионной среды.

Электрокинетический потенциал, факторы, влияющие на величину электрокинетического потенциала

Дзета - потенциал обычно определяют опытным путем, т.к. все электрокинетические явления зависят от его величины и знака.

Величина дзета - потенциала определяется:

- величиной термодинамического потенциала (Φ_0) и характером падения потенциала в ДЭС (Φ_δ);
- характером движения жидкости вблизи твердой поверхности (именно он будет определять местоположение плоскости скольжения), который зависит от реологических свойств дисперсионной среды, главным образом от вязкости среды (η).

ЛЕКЦИЯ №5

ВИДЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Образование дисперсных систем сопровождается увеличением свободной энергии системы. Следовательно, дисперсная система является принципиально (термодинамически) **неустойчивой** системой, т.е. рано или поздно самопроизвольно она разрушится. Поэтому можно говорить только об **относительной устойчивости** (ОУ) дисперсных систем.

Относительная устойчивость (ОУ) - это способность системы в течение определенного времени сохранять неизменной свою структуру, т.е. размеры частиц и их равномерное распределение в объеме системы.



Как видим, эти два вида ОУ различны по своим “задачам” и, надо полагать, по механизму, с помощью которого решаются эти задачи.

Седиментационная устойчивость дисперсных систем

Чтобы оценить седиментационную устойчивость дисперсной системы мы должны знать следующие ее характеристики:

r - радиус частицы дисперсной фазы, тогда ее объем (V) будет равен $\frac{4}{3} \pi r^3$;

ρ - плотность частицы дисперсной фазы;

ρ_0 - плотность дисперсионной среды;

η - вязкость дисперсионной среды.

В соответствии с законом *Архимеда* эффективная масса частицы (m'):

$$m' = V (\rho - \rho_0)$$

Если $(\rho - \rho_0) > 0$, т.е. $\rho > \rho_0$, то частица будет оседать; если $(\rho - \rho_0) < 0$, т.е. $\rho < \rho_0$, то частица будет всплывать. Примем, что $\rho > \rho_0$. Тогда частица дисперсной фазы будет оседать под действием силы тяжести ($F_{\text{сед}}$), величина которой рассчитывается по формуле:

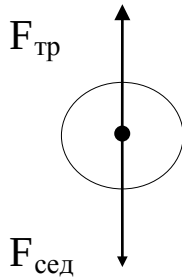
$$F_{\text{сед}} = m g = V (\rho - \rho_0) g,$$

где g - ускорение свободного падения.

При оседании частицы в дисперсионной среде с вязкостью η возникает встречная сила вязкого сопротивления среды ($F_{\text{тр}}$):

$$F_{\text{тр}} = B U_{\text{сед}},$$

где $U_{\text{сед}}$ - скорость оседания частицы; B - коэффициент трения.



Причем, чем больше скорость седиментации (U), тем больше сила трения, замедляющая это оседание. В результате устанавливается стационарный режим седиментации, которому соответствует $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$, а $U_{\text{сед}} = \text{const}$, следовательно,

$$V (\rho - \rho_0) g = B U_{\text{сед}},$$

отсюда

$$U_{\text{сед}} = V (\rho - \rho_0) g / B$$

Для характеристики седиментации часто используют не скорость седиментации ($U_{\text{сед}}$), а удельный поток седиментации ($i_{\text{сед}}$).

Удельный поток седиментации ($i_{\text{сед}}$) - это число частиц, оседающих в единицу времени через сечение единичной площади нормальное к направлению седиментации.

$$[i_{\text{сед}}] = \text{част.} / \text{см}^2 \text{ с}$$

Из определения $i_{\text{сед}}$ следует, что $i_{\text{сед}} = U_{\text{сед}} v$, где v - концентрация частиц в дисперсной системе, подставив значение $U_{\text{сед}}$ получаем:

$$i_{\text{сед}} = + \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} \cdot v$$

Для сферической частицы радиуса (r): $V = 4/3 \pi r^3$, коэффициент трения по уравнению Стока: $B = 6 \pi \eta r$. Подставив эти выражения в уравнение, получаем:

$i_{\text{сед}} = (4 \pi r^3 (\rho - \rho_0) g v) / (3 \cdot 6 \pi \eta r)$, проведя в нем соответствующие сокращения:

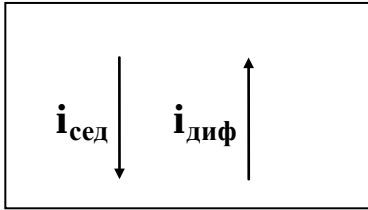
$$i_{\text{сед}} = (2 r^2 (\rho - \rho_0) g v) / (9 \eta)$$

Таким образом, в случае сферической частицы r , поток удельной седиментации ($i_{\text{сед}}$) прямо пропорционален квадрату радиуса (r) и обратно пропорционален вязкости среды (η).

Однако, все не так просто, при рассмотрении седиментации мы не учитывали броуновского движения, которому подвержены частич-

ки микроскопических и коллоидных размеров. Следствием броуновского движения является диффузия, которая стремится выравнять концентрацию частиц по всему объему сосуда, в то время как седиментация стремится увеличить ее у дна сосуда за счет уменьшения в верхних слоях. В лекции 9 показано, что удельный поток диффузии определяется соотношением:

$$i_{\text{диф}} = -D (dv / dh), \quad \text{где } D = kT / B$$



Таким образом, наблюдается два противоположных потока: поток седиментации ($i_{\text{сед}}$) и поток диффузии ($i_{\text{диф}}$). К какому же результату приведет конкуренция этих двух потоков? Чтобы ответить на данный вопрос, надо рассмотреть отношение этих потоков, по сути - сравнить их величины.

Все возможные варианты можно свести к трем:

- 1) $i_{\text{сед}} / i_{\text{диф}} \gg 1$; 2) $i_{\text{сед}} / i_{\text{диф}} \ll 1$; 3) $i_{\text{сед}} / i_{\text{диф}} \approx 1$.

Рассмотрим их подробнее:

- 1) $i_{\text{сед}} / i_{\text{диф}} \gg 1$; $i_{\text{сед}} \gg i_{\text{диф}}$; $4 \pi r^3 ((\rho - \rho_0) g v) / B \gg (-kT/B) (dv / dh)$

Чтобы выполнялось это неравенство, значение T и dv / dh должны быть невелики, а $(\rho - \rho_0)$ и v - велики. Однако в различных системах эти параметры заметно изменить сложно, а вот радиус частицы (r) в дисперсных системах изменяться в широком интервале: от 10^{-7} до 10^{-2} см и определяющими являются именно размеры частиц. Установлено, что данное соотношение наблюдается, когда радиус частицы $r \geq 10^{-3}$ см. В этом случае диффузией можно пренебречь, идет быстрая седиментация. Дисперсная система является седиментационно неустойчивой:

- 2) $i_{\text{сед}} / i_{\text{диф}} \ll 1$; $i_{\text{сед}} \ll i_{\text{диф}}$; $4 \pi r^3 ((\rho - \rho_0) g v) / B \ll (-kT/B) (dv / dh)$

Чтобы выполнялось это неравенство значения T и dv/dh должны быть велики, а $(\rho - \rho_0)$ и v - невелики. Но главную роль в этом неравенстве играет значение радиуса частицы (r). Установлено, что данное соотношение наблюдается, когда радиус частицы $r < 10^{-5}$ см. В этом случае седиментацией можно пренебречь, диффузия приводит к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда. Дисперсная система является седиментационно устойчивой.

$$3) i_{\text{сед}} / i_{\text{диф}} \approx 1; i_{\text{сед}} \approx i_{\text{диф}}; 4 \pi r^3 ((\rho - \rho_0) g v/B = (-kT/B) (dv / dh)$$

В системе наблюдается седиментационно - диффузионное равновесие. Чтобы определить какое распределение частиц ему соответствует проинтегрируем это уравнение, предварительно разделив переменные:

$$4 \pi r^3 (\rho - \rho_0) g dh = -kT (dv/v)$$

$$- \int_{v_0}^{v_h} d \ln v = \int_{h=0}^h ((4/3 \pi r^3 (\rho - \rho_0) g) / kT) dh$$

$$- \int_{v_0}^{v_h} d \ln v = A \int_{h=0}^h dh$$

где v_0 - концентрация частиц на дне сосуда ($h = 0$);
 v_h - концентрация частиц на высоте h от дна сосуда.

$$\ln (v_0 / v_h) = Ah$$

$$-\ln (v_0 / v_h) = Ah$$

$$v_h = v_0 \exp [-Ah]$$

$$v_h = v_0 \cdot e^{-Ah}$$

гипсометрический закон
 Лопласа - Перрена

В этом случае система является седиментационно устойчивой, но распределение частиц в ней не равномерное, а **равновесное**. Установлено, что данное распределение наблюдается, когда радиус частиц: $10^{-3} \text{ см} > r > 10^{-5} \text{ см}$.

В качестве примера рассмотрим дисперсную систему, в которой дисперсной фазой являются сферические частицы диоксида кремния (SiO_2), а дисперсионной средой - вода. Плотность частиц $\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$; вязкость среды $\eta = 0,015 \text{ П}$. В таблице 12.1 приведены данные по седиментации в зависимости от радиуса частиц дисперсной фазы.

Таблица 12.1 .

г, см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
$U_{\text{сед}}, \text{ см/сек}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Время, за которое частица седиментирует на 1 см	31 сек	51,7 мин	86,2 час	359 дней	100 лет

Из таблицы видно, что седиментация в лиофобных золях ($r=10^{-5} - 10^{-7}$ см) протекает очень медленно. Установлено, что даже самые незначительные внешние толчки и сотрясения, а также неодинаковая температура в разных участках лиофобного золя влияют на седиментацию. Расчеты показывают, что достаточно колебаний температуры на $0,0010^{\circ}\text{C}$ в 1 час, чтобы седиментация в высокодисперсном золе золота была полностью исключена.

Таким образом, седиментационная устойчивость дисперсных систем определяется, главным образом, размерами частиц дисперсной фазы:

- лиофобные золи (коллоидные растворы) ($10^{-7} - 10^{-5}$ см) - седиментационно устойчивые системы, для них характерна диффузия, которая обеспечивает равномерное распределение частиц по объему системы;
- микрoгетерогенные системы ($10^{-5} - 10^{-3}$ см) - в них устанавливается седиментационно - диффузионное равновесие, для которого характерно гипсометрическое распределение частиц по объему системы;
- грубодисперсные системы ($> 10^{-3}$ см) - седиментационно неустойчивые системы, для них характерна быстрая седиментация.

ЛЕКЦИЯ №6

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ. КОАГУЛЯЦИЯ

Агрегативная устойчивость лиофобного золя - это способность его сохранять неизменными во времени размеры частиц и их индивидуальность.

При нарушении агрегативной устойчивости происходит **коагуляция**.

Коагуляция - это процесс слипания частиц с образованием крупных агрегатов. При этом система теряет свою седиментационную устойчивость, т.к. частицы становятся слишком крупными и не могут участвовать в броуновском движении.

Коагуляция является самопроизвольным процессом, т.к. она приводит к уменьшению межфазной поверхности ($\Delta S_{1,2}$) в золе. Поверхность уменьшается ровно на те две плоскости, по которым про-

исходит слипание частиц. А это в свою очередь приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Из химической термодинамики мы знаем, что те процессы, которые приводят к **уменьшению** свободной энергии системы, идут **самопроизвольно**.

Различают две стадии коагуляции:

1 стадия - скрытая, на этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия - явная - когда частицы укрупняются настолько, что теряют свою седиментационную устойчивость, происходит разделение фаз. Если плотность частицы больше, чем плотность дисперсионной среды, то образуется осадок.

Причины коагуляции многообразны. Едва ли существует какое-либо внешнее воздействие, которое при достаточной интенсивности не вызывало бы коагуляцию. Для примера можно назвать: изменение температуры, воздействие электрических и электромагнитных полей, воздействие света и облучения элементарными частицами, механическое воздействие, добавление электролитов и т.д.

Все эти воздействия, такие различные по характеру, обладают общим свойством - они уничтожают энергетический барьер (потенциальный барьер коагуляции ΔU) или значительно его снижают, и метастабильная система (коллоидный раствор) в процессе коагуляции переходит в более устойчивое состояние. Большой практический интерес вызывает коагуляция электролитами.

Правила коагуляции электролитами

1. Все сильные электролиты, добавленные в достаточном количестве, вызывают коагуляцию золя.

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция золя, называется порогом коагуляции (C_k или γ_k).

Иногда для оценки коагулирующей способности используют величину V_k , которую называют **коагулирующей способностью**. V_k - это объем золя, который коагулирует от 1 моля или от 1 эквивалента коагулянта, это величина, обратная порогу коагуляции:

$$V_k = 1 / C_k$$

Таким образом, чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот его ион, заряд которого одинаков по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя*, его называют **ионом - коагулянтом**.

3. Коагулирующая способность иона зависит от величины его заряда. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность, а значит меньше порог коагуляции (C_k). Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом *Шульце - Гарди*:

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = 1 : (1/2^6) : (1/3^6) \text{ или } C_k = \alpha (1/z^6)$$

α - постоянная для данной системы величина; z - заряд иона - коагулянта; $C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III}$ - порог коагуляции, соответственно, однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона - коагулянта.

4. Коагулирующая способность иона с одинаковым по величине зарядом тем больше, чем больше кристаллический радиус иона - коагулянта. Поэтому ионы органических соединений обладают более высокой коагулирующей способностью, чем неорганические ионы того же заряда.

Например, можно написать лиотропный ряд для однозарядных катионов:



5. При увеличении концентрации иона - коагулянта в золе дзета - потенциал мицеллы уменьшается по абсолютной величине и коагуляция начинается уже тогда, когда дзета - потенциал уменьшается по абсолютной величине до 0,025 - 0,040 В, а не до нуля.

ЛЕКЦИЯ №8

ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Следует отметить 5 факторов устойчивости лиофобного золя, среди которых два первых играют главную роль:

1. Электростатический фактор устойчивости.

* Последнее время появились научные исследования, в которых рассматривается влияние на коагуляцию и другого иона электролита, его называют **“ко-ион”**.

Он обусловлен наличием ДЭС и дзета - потенциала на поверхности частицы дисперсной фазы.

2.Адсорбционно - сольватный фактор устойчивости.

Он обусловлен снижением поверхностного натяжения в результате взаимодействия дисперсионной среды с частицей дисперсной фазы. Этот фактор играет определенную роль, когда в качестве стабилизатора используется коллоидное ПАВ (с этим классом веществ мы познакомимся через несколько лекций).

3.Структурно - механический фактор устойчивости.

Он обусловлен тем, что на поверхности частиц дисперсной фазы образуются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует времени и затраты энергии. Этот фактор устойчивости реализуется в том случае, когда в качестве стабилизатора используется высокомолекулярное вещество (ВМС).

4.Энтропийный фактор устойчивости.

Он обусловлен тем, что коагуляция приводит к уменьшению числа частиц в системе, а следовательно, к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$), это (помним из химической термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \sigma\Delta S_{1,2}$) приводит к увеличению свободной энергии системы (ΔG), поэтому самопроизвольно система стремится частицы оттолкнуть друг от друга и равномерно (хаотично) распределить в объеме системы. Однако надо помнить, что число частиц в коллоидном растворе по сравнению с истинным раствором такой же массовой концентрации, гораздо меньше и роль энтропийного фактора вот так - напрямую - невелика. Но если частицы стабилизированы веществами, обладающими длинными гибкими цепями (ВМС) и поэтому имеющими множество конфигураций, то при сближении таких частиц их защитные слои вынуждены вступать во взаимодействие. Это взаимодействие непременно приводит к уменьшению числа возможных конфигураций, а следовательно, к уменьшению энтропии системы. Система самопроизвольно стремится частицы оттолкнуть друг от друга.

5.Гидродинамический фактор устойчивости.

Ему способствует увеличение плотности и динамической вязкости дисперсионной среды.

В реальной системе действует, как правило, не один, а несколько вышеперечисленных факторов устойчивости. Каждому фактору устойчивости соответствует специфический способ его нейтрализации, естественно, это затрудняет создание общей теории устойчивости и коагуляции. Пока существуют только частные теории, одну из которых мы рассмотрим ниже.

Теория устойчивости лиофобных золь - теория ДЛФО

(физическая теория)

(качественное рассмотрение, без количественных выкладок)

Современная теория устойчивости, развитая советскими учеными *Дерягиным* и *Ландау*, получила всеобщее признание. Несколько позже теоретическая разработка, почти аналогичная и приводящая к тем же результатам, была осуществлена независимым путем голландскими учеными *Фервеем* и *Овербеком*. Поэтому современная теория устойчивости носит имя указанных ученых и известна в литературе как теория ДЛФО (DLVO).

Основная идея теории: Процесс коагуляции рассматривается как результат совместного действия двух родов сил:

- 1) электростатических сил отталкивания между частицами с энергией $U_{отт} > 0$;
- 2) вандерваальсовых сил притяжения между частицами с энергией $U_{пр} < 0$.

Результирующая энергия межчастичного взаимодействия (U) определяется как сумма двух составляющих:

$$U = U_{отт} + (-U_{пр}) = U_{отт} - U_{пр}$$

Если $|U_{отт}| > |U_{пр}|$, то преобладают силы отталкивания между частицами, коагуляция не происходит и золь является агрегативно устойчивым.

Если $|U_{отт}| < |U_{пр}|$, то преобладают силы притяжения между частицами, происходит коагуляция.

Рассмотрим подробнее количественную интерпретацию этих сил.

Электростатические силы отталкивания

Электростатические силы отталкивания возникают между мицеллами при перекрывании диффузных слоев противоионов, они стремятся оттолкнуть частицы друг от друга. Энергия этих сил:

$$U_{отт} = A e^{-\chi h}$$

где h - расстояние между взаимодействующими частицами;
 χ - $1/\delta$ величина обратная величине диффузионного слоя мицеллы (δ);

A - величина, которая не зависит от " h ", она определяется параметрами ДЭС.

Величина χ и A могут быть рассчитаны на основе теории ДЭС.

Расчеты $U_{отт}$ показывают, что энергия отталкивания уменьшается:

- при увеличении заряда противоиона и его концентрации;
- при уменьшении по абсолютной величине ϕ_0 и дзета - потенциала.

$U_{отт}$ убывает с увеличением расстояния между частицами (h) по экспоненциальному закону (" h " входит как степень экспоненты: $e^{-\chi h}$).

Вандерваальсовы силы притяжения

Межмолекулярные силы притяжения основаны, главным образом, на дисперсионных взаимодействиях между молекулами. Они рассчитываются по уравнению:

$$U_{пр} = -A_r / 48 \pi h^2,$$

где A_r - константа молекулярных сил, называемая константой Гаммакера.

Константа $A_r \approx 10^{-12}$ эрг и вычисляют ее квантово - статистическим путем. Она складывается из отдельных констант, характеризующих когезионные* и адгезионные** взаимодействия.

$U_{пр}$ изменяется с увеличением расстояния между частицами (h) обратно пропорционально квадрату расстояния. Таким образом притяжение сравнительно медленно ослабевает с расстоянием. Так, при увеличении h в 100 раз, $U_{пр}$ уменьшается в 10^4 раз, а $U_{отт}$ в 10^{43} раз.

Результирующая энергия взаимодействия между частицами, находящимися на расстоянии " h ", определяется уравнением:

$$U(h) = A e^{-\chi h} - A_r / 48 \pi h^2$$

Так как характер зависимости от h для энергии притяжения и энергии отталкивания различный, надо полагать, что зависимость суммарной потенциальной энергии межчастичного взаимодействия

* когезионное взаимодействие - взаимодействие между молекулами внутри фазы (частицы)

** адгезионное взаимодействие - взаимодействие между молекулами, находящимися в разных фазах

от расстояния между частицами будет иметь сложный немонотонный характер. Общий вид этой зависимости $[U(h)]$ можно представить графиком:

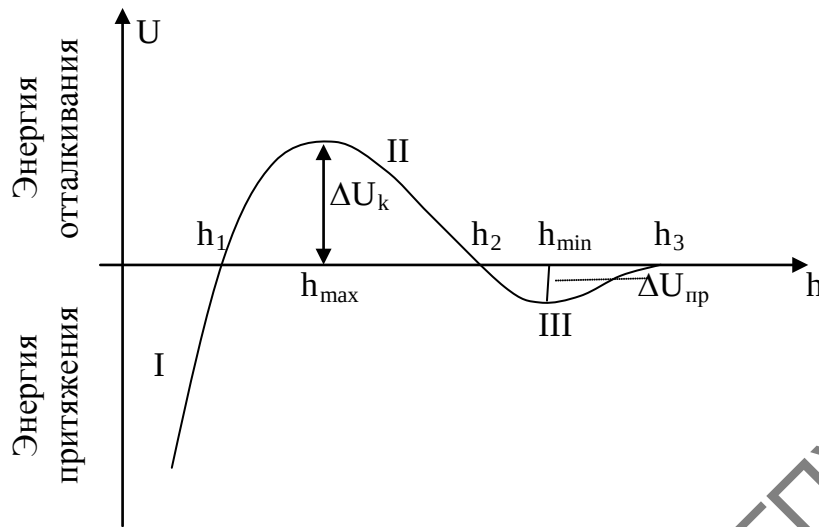


Рис.12.1. Потенциальная кривая взаимодействия двух частиц дисперсной фазы.

На этой кривой можно выделить три участка:

I участок: $0 < h < h_1$, $U(h) < 0$ — между частицами преобладают силы притяжения, наблюдается ближний минимум: $U_{отт} \rightarrow \text{const}$; $U_{пр} \rightarrow -\infty$. Частицы слипаются, происходит коагуляция.

II участок: $h_1 < h < h_2$, $U(h) > 0$ — между частицами преобладают силы отталкивания. $U_{отт} > |U_{пр}|$.

III участок: $h_2 < h < h_3$, $U(h) < 0$ — обнаруживается дальний минимум, однако глубина его невелика.

При $h = h_1$, h_2 и h_3 $U(h) = 0$, т.е. на этих расстояниях между частицами силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания.

Следовательно, если частицы сблизятся до расстояния меньше h_1 , то они неизбежно слипнутся, но для этого им нужно преодолеть потенциальный барьер (ΔU_k). Смогут ли они это сделать зависит от величины потенциального барьера коагуляции и от кинетической энергии коллоидных частиц, которая среднестатистически близка произведению “ kT ”.

Потенциальную кривую взаимодействия двух частиц, представленную на рисунке 12.1. можно интерпретировать с помощью шарика и поверхности стола, изображенных на рис.12.2.

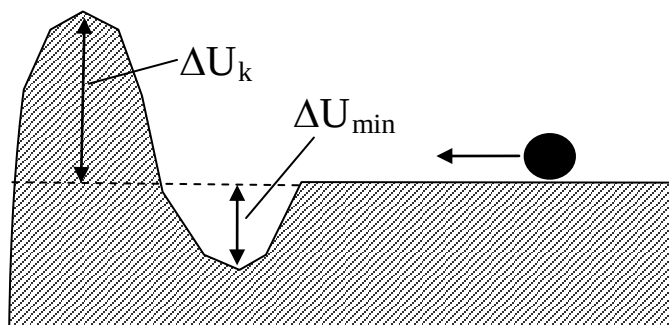


Рис.12.2. Интерпретация потенциальной кривой взаимодействия двух частиц.

Стол имеет высокий край и вблизи этого края находится ямка. По столу катится шарик, что с ним может произойти ?

Если шарик катится медленно (т.е. кинетическая энергия его мала) то он, попав в ямку на поверхности стола, в ней и останется.

Если шарик катится быстро и способен выбраться из ямки, но не способен преодолеть высокий край стола, то ударившись в него, он откатится назад.

Если шарик катится очень быстро, то он способен не только выскочить из ямки, но и перескочить через высокий край стола и упасть на пол (это аналогично тому, чтобы слипнуться с другой частицей).

Аналогично происходит взаимодействие между частицами. Будем одну частицу считать неподвижной, а вторую приближающейся к ней с энергией “ kT ”.

Если $kT < \Delta U_{\min}$, то частицы останутся на расстоянии $h_{\min}$ и будут связаны друг с другом через *слой дисперсионной среды*, т.е. образуют “пару”, но непосредственно друг с другом не слипаются и не теряют своей *седиментационной устойчивости*. Говорят, что взаимодействие произошло в дальнем минимуме.

Если $\Delta U_{\min} < kT \ll \Delta U_{\kappa}$, то частицы при столкновении “отлетают” друг от друга, $Z_{\text{эф}} = 0$, $v_{\kappa} = 0$. Система *агрегативно устойчива*.

Если $kT < \Delta U_{\kappa}$, то происходит *медленная* коагуляция.

Если $kT > \Delta U_k$, то происходит быстрая коагуляция, $Z_{эф} = 1$, $v_k = \text{const}$. Так как золь обычно рассматривается при постоянной температуре, то кинетическая энергия частиц тоже остается постоянной. Следовательно, для коагуляции надо уменьшить потенциальный барьер коагуляции (ΔU_k). Как это сделать ?

Чаще всего это делается с помощью добавления электролита – коагулянта, теория ДЛФО дает возможность вычислить порог быстрой коагуляции ($C_{кб}$):

$$C_{кб} = B \frac{\epsilon (kT)^5}{A^2 e^6 Z^6}$$

где A, B - постоянные величины, могут быть рассчитаны;

ϵ - диэлектрическая проницаемость среды;

Z - заряд иона - коагулянта;

e - заряд электрона;

k - постоянная Больцмана (R/N_A);

T - температура.

Из этой формулы видно, что зависимость $C_{кб}$ от заряда иона - коагулянта такая же, как установлена эмпирическим правилом *Шульце - Гарди*:

$$C_{кб} = B (1/Z^6)$$

ЛЕКЦИЯ №9

ВИДЫ КОАГУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

При коагуляции золя электролитами различают: **концентрационную** коагуляцию и **нейтрализационную** коагуляцию.

Концентрационная коагуляция - наблюдается в том случае, когда добавляется индифферентный электролит, это приводит к увеличению концентрации противоионов в золе, а следовательно, вызывает сжатие диффузного слоя противоионов (уменьшение " χ "), т.е. уменьшение абсолютного значения дзета - потенциала.

Рассмотрим концентрационную коагуляцию на примере хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра. Формула мицеллы этого золя имеет вид:

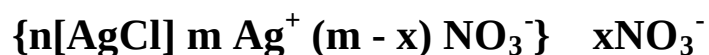


График изменения потенциала в ДЭС этой мицеллы представлен на рис. 13.1. кривой 1.

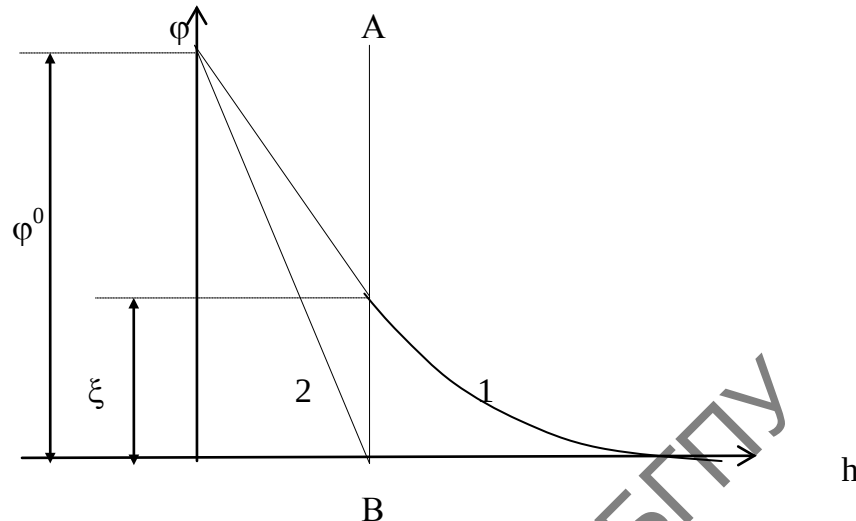


Рис.13.1.Изменение падаения потенциала в ДЭС мицеллы хлорида серебра

1 - в исходной мицелле;

2 - после добавления такого количества KNO_3 , которое вызвало коагуляцию золя.

Потенциальная кривая взаимодействия частиц в этом золе представлена на рис. 13.2. кривой 2.

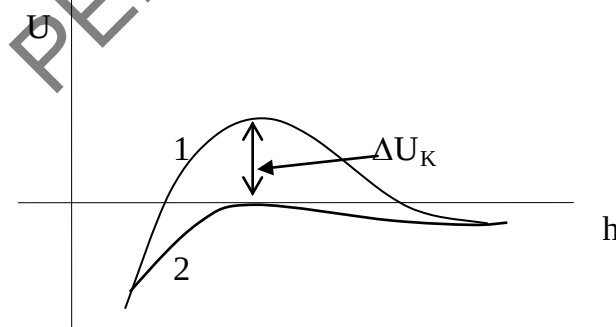


Рис.13.2.Потенциальная кривая взаимодействия частиц

1 - в исходном золе; 2 - после добавления KNO_3 .

Дзета - потенциал коллоидной частицы положительный, это создает потенциальный барьер коагуляции $(\Delta U_k) > 0$, кривая 1 на рис.15.2. Поэтому при столкновении коллоидные частицы отталкиваются друг от друга, коагуляция не происходит. При добавлении в

золь KNO_3 , диффузный слой противоионов сжимается, формула мицеллы приобретает вид:



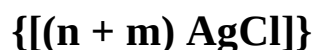
Изменение потенциала в ДЭС этой мицеллы представлено линией 2 на рис.13.1. Дзета - потенциал этой мицеллы равен нулю, следовательно ΔU_k тоже равен нулю - кривая 2 на рис.13.2. Поэтому ничто не мешает коллоидным частицам сблизиться на такое расстояние, где преобладают силы притяжения, при столкновении они слипаются - происходит коагуляция. Так как, по сути, эта коагуляция произошла в результате увеличения концентрации противоионов в золе ее называют **концентрационной коагуляцией**.

Нейтрализационная коагуляция - наблюдается в том случае, когда добавляется неиндифферентный электролит. Происходит нейтрализация потенциалопределяющих ионов путем связывания их в нерастворимое соединение, это приводит к уменьшению абсолютного значения термодинамического потенциала, а следовательно, и дзета - потенциала, вплоть до нуля.

Рассмотрим нейтрализационную коагуляцию также на примере хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра:



Наша задача связать потенциалопределяющие ионы (Ag^+) в нерастворимое соединение, в качестве которого выберем AgCl . Необходимые ионы Cl^- нужно внести в исходный золь в виде любой хорошо растворимой соли, можно было бы использовать и хлороводородную кислоту (HCl), но тогда надо учитывать какое влияние окажет подкисление среды на величину дзета - потенциала, поэтому проще добавить хорошо растворимую соль, например, KCl . В этом случае мицелла имеет вид:



т.к. в системе нет ионов, способных адсорбироваться на поверхности частицы AgCl , присутствующие в системе ионы K^+ и NO_3^- не способны достроить ее кристаллическую решетку. Таким образом, поверхность твердой частицы стала электронейтральной, ее термодинамический потенциал (Φ_0) равен нулю, следовательно, дзета - потенциал также равен нулю. При столкновении такие частицы слипаются, происходит коагуляция.

Так как причиной коагуляции явилась нейтрализация потенциалопределяющих ионов мицеллы, приведшая к уничтожению заряда

поверхности твердой частицы, то такую коагуляцию называют **нейтрализационной коагуляцией**. При осуществлении нейтрализационной коагуляции полезно вспомнить выражение: "все хорошо в меру", т.к. неиндифферентного электролита надо добавлять строго эквивалентное количество, т.е. ровно столько, сколько нужно, чтобы связать все потенциалопределяющие ионы. Если же добавить избыток неиндифферентного электролита, то вместо коагуляции произойдет перезарядка поверхности твердой частицы:



Правда, если добавить весьма большой избыток неиндифферентного электролита, то он будет действовать как любой сильный электролит и все - таки вызовет коагуляцию, но при этом мы потратим неоправданно большое количество электролита, тогда как нужного эффекта можно было бы добиться с меньшими затратами.

Коагуляция смесью электролитов

Коагуляция смесью электролитов имеет большое практическое значение, т.к. даже при добавлении к коллоидной системе одного коагулянта, благодаря содержанию в системе электролита - стабилизатора, коагуляция происходит в действительности под влиянием по крайней мере двух электролитов. Кроме того, в технике для коагуляции часто применяют смеси 2-х электролитов. Понимание закономерностей взаимного действия электролитов важно также при исследовании воздействия биологически активных ионов на органы и ткани живого организма.

При коагуляции золя смесью 2-х электролитов можно наблюдать 3 предельных случая, отображенных на рис. 13.3.

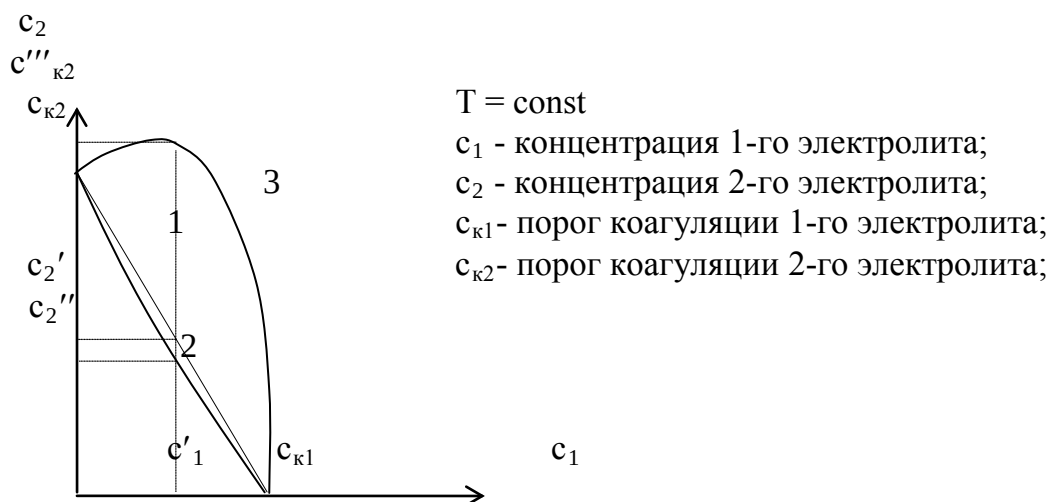


Рис.15.3. Совместное действие двух электролитов:

1 – аддитивное действие электролитов; 2 - синергизм электролитов;
3 - антагонизм электролитов.

1. Аддитивное действие электролитов. Электролиты действуют как бы независимо друг от друга, их суммарное действие **складывается** из воздействий каждого электролита в отдельности. Количества электролитов, необходимые для коагуляции, находятся по правилу аддитивности: если c_1' - концентрация 1-го электролита, то концентрация 2-го электролита будет c_2' .

Аддитивность обычно наблюдается при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов (т.е. когда они содержат противоионы одинаковой валентности).

2. Синергизм электролитов. Электролиты как бы способствуют друг другу, увеличивая коагулирующую способность друг друга и для коагуляции их требуется меньше, чем нужно по правилу аддитивности ($c_2'' < c_2'$).

Условия, при которых наблюдается синергизм, трудно сформулировать.

3. Антагонизм электролитов. Электролиты как бы противодействуют друг другу и для коагуляции их надо добавить больше, чем требуется по правилу аддитивности (c_k^{III}). Антагонизм электролитов наблюдается при большом различии в коагулирующем действии электролитов.

Защита коллоидных частиц

Коллоидная защита - это повышение агрегативной устойчивости золя путем введения в него высокомолекулярного соединения (ВМС).

Для гидрофобных золь в качестве ВМС обычно используются белки, углеводы, пектины; для неводных золь - каучуки.

ВМС как бы придают золю свойства раствора этого высокомолекулярного соединения. В присутствии ВМС золи, вообще не поддающиеся концентрированию, можно выпарить досуха и затем полученный сухой осадок можно снова коллоидно растворить. Такие золи подвергаются коагуляции только веществами, способными осаждать защитное вещество (ВМС). Так золи, защищенные желатином, теря-

ют устойчивость при добавлении таннидов, образующих с желатином нерастворимое соединение, в то время как незащищенные желатином золи нечувствительны к действию таннидов.

Для характеристики защитного действия различных ВМС *Зигмонди* предложил т.н. **золотое число**.

Золотое число - это число миллиграммов ВМС, которое надо добавить к 10 мл 0,0006% красного золя золота, чтобы предотвратить его посинение при добавлении к нему 1 мл 10% NaCl.

Это определение на первый взгляд кажется неудобоваримым, а потому и не запоминается. Попробуем вникнуть в его смысл. Мы уже знаем, что если к красному золю золота добавить раствор NaCl, то начнется коагуляция золя, частички золота будут укрупняться, что приведет к изменению их окраски - они из красных станут синими*, т.е. в случае золя золота процесс коагуляции можно наблюдать невооруженным глазом на стадии, когда еще нет осадка. Мы хотим этот процесс предотвратить, предварительно добавив в золь защитное вещество ВМС. Чтобы получить сравнимые результаты надо ВМС добавлять всегда к одному и тому же объему золя одной и той же концентрации - приняли 10 мл и 0,0006% Au, и коагулянта добавлять одинаковое количество - приняли 1 мл 10% NaCl.

Иногда для определения защитного действия ВМС вместо золя золота используются коллоидные растворы серебра (серебрянное число), гидроксида железа (железное число) и другие. В табл.13.1. приведены значения этих чисел для некоторых ВМС.

Таблица 13.1.

Защитные действия высокомолекулярных веществ на различные золи

Защитные вещества	Число			
	золотое	серебрянное	железное	для берлинской лазури
Желатин	0,01	0,035	5	0,05
Гемоглобин	0,03 - 0,07	-	-	-
Гуммиарабик	0,5	1,25	25	5
Декстрин	20	100	20	250
Казеинат натрия	0,01	-	-	-
Крахмал карто-	20	-	-	-

* Это явление описано в разделе "Оптические свойства коллоидных растворов."

фельный				
Сапонин	115	35	115	2,5
Яичный альбумин	2.5	1,5	15	25

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из ВМС.

Сенсибилизация

Однако, введение в коллоидную систему очень малых количеств ВМС приводит не к защите, а к снижению устойчивости, наблюдается **сенсибилизация**.

Сенсибилизация - это явление снижения порога коагуляции золя при добавлении в него ВМС.

Это явление, особенно характерно для линейных макромолекул, несущих полярные группы на обоих концах цепи (например, поливиниловых спиртов), объясняется тем, что длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородным мостиком. Этот вид коагуляции называется **флокуляцией** и приводит к образованию рыхлых хлопьевидных коагулятов - **флокул**.

Это явление, благодаря сравнительной дешевизне флокулянтов, широко используется для осаждения суспензий и зольей, особенно для очистки природных и сточных вод.

ЛЕКЦИЯ №10

РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

(Мицеллярные системы, лиофильные золи)

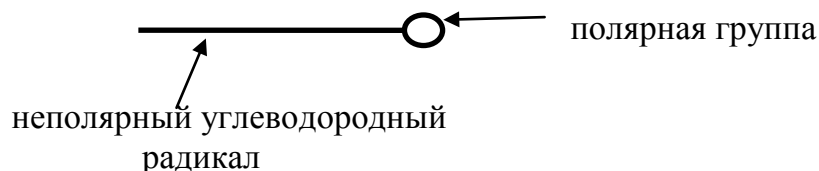
ПАВ - это вещества, добавление которых в гетерогенную систему уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При этом во всем интервале концентраций вплоть до насыщенного раствора ПАВ находятся в молекулярно - дисперсном состоянии (т.е. вещество находится в растворе в виде молекул или ионов).

Молекулы ПАВ обладают строго определенным строением: они являются **дифильными**, т.е. состоят из 2-х частей: компактной полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Полярная

часть ПАВ хорошо гидратируется и обеспечивает т.о. растворимость ПАВ в воде.

Неполярная часть ПАВ обеспечивает снижение сил межмолекулярного взаимодействия на границе полярной и неполярной фаз, уменьшая тем самым поверхностное натяжение.

Условно молекулу ПАВ изображают в виде спички:

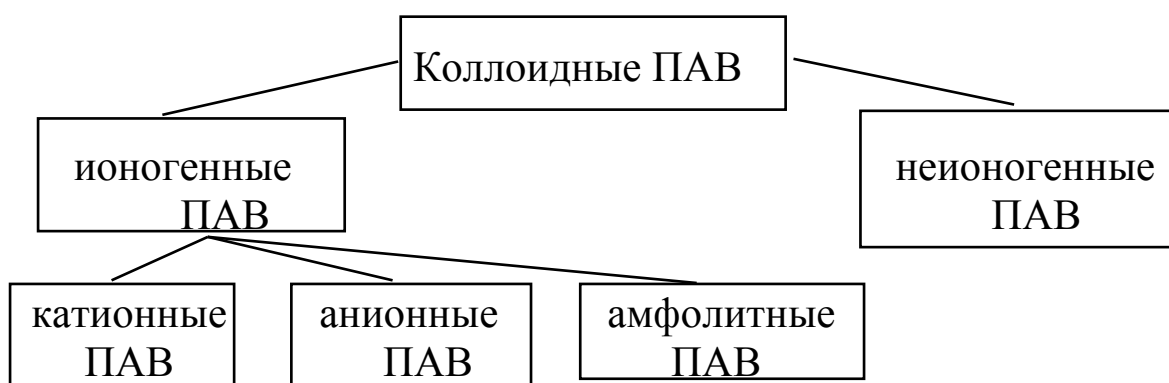


Коллоидные ПАВ - это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определенных концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. к образованию новой фазы. Обычно это ПАВ, содержащие больше 8 - 10 атомов “с” в углеводородном радикале. Концентрация ПАВ, после достижения которой в растворе образуется сразу много сферических мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

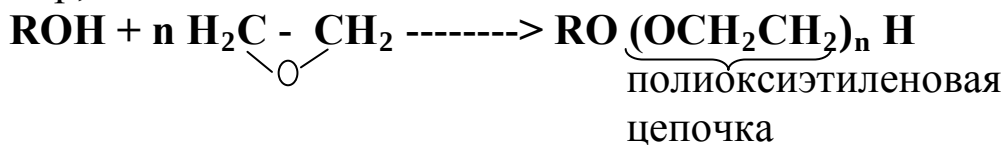
Отличие коллоидных ПАВ от ПАВ заключается только в длине углеводородного “хвоста”. В дальнейшем мы будем говорить о коллоидных ПАВ, поэтому зачастую будем называть их ПАВ, опуская слово “коллоидные”.

Классификация коллоидных ПАВ

Эту классификацию можно представить следующей схемой:



Неионогенные ПАВ - ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы, это соединения, полученные на основе окиси этилена $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ путем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и др. Например,



В молекулах неионогенных ПАВ углеводородный радикал может содержать от 6 до 18 углеродных атомов, а “n” может изменяться от нескольких единиц до 100. Как правило неионогенные ПАВ являются смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи. Полиоксиэтиленовая цепь определяет гидрофильные свойства неионогенных ПАВ.

Анионные ПАВ - ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно - активного аниона.

Анионные ПАВ составляют большую часть мирового производства всех ПАВ. К ним относятся:

а) карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (мыла) (RCOOM , где М - металл); например, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ - олеат натрия; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ - стеарат натрия; $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ - пальмитат натрия;

б) алкилсульфаты ROSO_2OM ;

в) алкиларилсульфонаты RArSO_2OM ;

г) вещества, содержащие другие типы поверхностно - активных анионов, например, фосфаты, тиосульфаты.

В качестве ПАВ широкое практическое применение получили соли синтетических жирных кислот фракции C_{10} - C_{17} , заменяющие кислоты растительного и животного происхождения. Используют соли жирных кислот с различными катионами: с двух - и трехзарядными катионами применяют в углеводородных средах, с однозарядными катионами - в водных средах.

В кислых средах соли карбоновых кислот переходят в слабодиссоциированные и малорастворимые кислоты, а в присутствии некоторых катионов (кальция, магния) образуют нерастворимые соли, что резко снижает эффективность их действия как ПАВ, особенно ухудшает их моющее действие. Большими преимуществами в этом отношении обладают алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты, которые являются солями сильных кислот и поэтому могут быть использова-

Катионные ПАВ - это ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно - активного катиона.

а)соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

$$\text{NH}_4 \text{ -----} \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{NR}_1\text{R}_2]^+\text{Cl}^-$$

Катионные ПАВ наиболее токсичны и наименее биологически разлагаемые из всех ПАВ. Их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфолитные ПАВ - это ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая - основной. В зависимости от среды, такое соединение может диссоциировать и как кислота, и как основание. Например, аминокислоты:



Свойства водных растворов ПАВ

Отметить три основных свойства водных растворов ПАВ:

- 1.Способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.
- 2.Способность к самопроизвольному мицеллообразованию.
- 3.Солюбилизация.

Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз

Эта способность обусловлена высокой поверхностной активностью ПАВ:

$\mathbf{g} = -(\mathbf{d}\sigma / \mathbf{d}\mathbf{c})_{c \rightarrow 0}$, которая зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала, с ее увеличением поверхностная активность возрастает. Правило *Дюкло - Траубе* гласит:

- увеличение длины углеводородного радикала на одну группу - CH_2 - приводит к возрастанию поверхностной активности в 3 - 3,5 раза.

При большой длине углеводородных радикалов, когда заметно проявляется взаимодействие между молекулами ПАВ на поверхности, поверхностная активность увеличивается медленнее, чем это следует из правила Дюкло - Траубе. Поверхностную активность коллоидных ПАВ (g) можно приближенно оценить:

- для неионогенных ПАВ: $g \approx (\sigma_0 - \sigma_{\text{ккм}}) / \text{ккм}$;

- для ионогенных ПАВ: $g \approx (\sigma_0 - \sigma_{\text{ккм}}) / (\text{ккм})^v$,

где σ_0 - поверхностное натяжение воды;

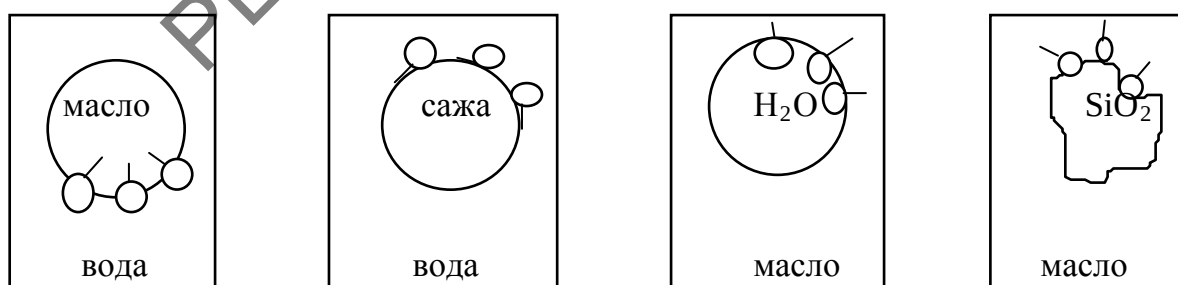
$\sigma_{\text{ккм}}$ - поверхностное натяжение раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования (ккм);

ккм - критическая концентрация мицеллообразования ПАВ;

v - число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ.

Поверхностная активность ПАВ (g) непосредственно определяет **адсорбционную** способность ПАВ: чем она больше, тем больше адсорбционная способность ПАВ. Адсорбируясь на частицах дисперсной фазы молекулы ПАВ создают на их поверхности адсорбционно - сольватные защитные оболочки, которые из-за соответствующей ориентации молекул ПАВ ("хвостом" или "головкой") значительно снижают поверхностное натяжение и препятствуют слипанию или слиянию частиц.

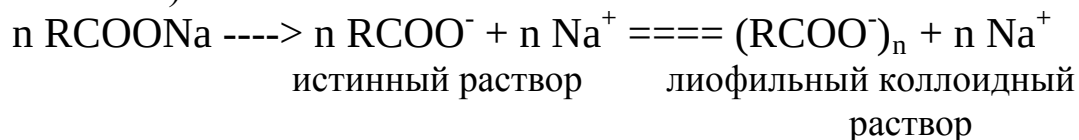
Рассмотрим некоторые границы раздела фаз:



Моющее действие ПАВ во многом основано на этом свойстве. Если мы хотим отмыть руки, испачканные сажей или маслом, то одна горячая вода здесь не поможет, мы предварительно намыливаем руки мылом, которое, адсорбируясь на загрязнениях, способствует переводу их в воду. Поэтому теперь руки можно вымыть и холодной водой.

Способность к самопроизвольному мицеллообразованию. Строение сферической мицеллы лиофильного золя (мицеллы Гартли).

Состояние коллоидного ПАВ в растворе зависит от его концентрации. Для ионогенного ПАВ можно записать уравнение (без учета гидролиза соли):



Т.е. в начале образуется истинный раствор (гомогенный), а при достижении определенной концентрации ПАВ в растворе **самопроизвольно** происходит образование сферических мицелл и раствор становится гетерогенным, его называют **лиофильным коллоидным раствором**.

Критическая концентрация мицеллообразования (ккм) - это концентрация ПАВ, после достижения которой в растворе образуется сразу много сферических мицелл (мицелл *Гартли*).

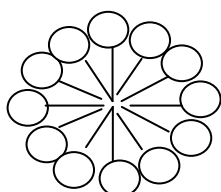
ПАВ из молекулярно - дисперсного (ионно - дисперсного) состояния переходит в мицеллярное состояние. Величина ккм лежит обычно в пределах 10^{-3} - 10^{-6} моль/дм³.

Мицелла лиофильного золя - это ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

Число ассоциации - число молекул, составляющих мицеллу.

Мицеллярная масса - общая сумма молекулярных масс молекул в мицелле.

В водном растворе мицелла лиофильного золя выглядит следующим образом:



Определенное ориентирование дифильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает **минимальное** межфазное натяжение на границе мицелла - дисперсионная среда. Таким обра-

зом, после достижения ккм в растворе ПАВ самопроизвольно образуется новая фаза - мицеллы *Гартли*.

Образование новой фазы всегда сопровождается затратой энергии. Но в данном случае образование мицелл происходит самопроизвольно, т.е. без затраты энергии извне, следовательно, система необходимую энергию изыскивает за счет каких - то внутренних резервов. Каких же? Чтобы в этом разобраться, вернемся к определению понятия мицелла лиофильного золя. Мицелла лиофильного золя - это ассоциат дифильных молекул, полярные группы которых обращены к воде, а гидрофобные группы (“хвосты”) соединяются друг с другом, образуя ядро. При такой ориентации молекул ПАВ поверхностное натяжение на границе: мицелла - водный раствор ПАВ минимально, поэтому энергия, затрачиваемая на образование мицелл, невелика. Эта энергия с избытком компенсируется тем, что углеводородные “хвосты” молекул ПАВ выведены из водного раствора в ядро мицеллы, которое, по сути, представляет собой жидкий углеводород, образовавшийся в результате плотной упаковки углеводородных цепей. Вывод системой гидрофобной части молекул ПАВ в мицеллу приводит к выигрышу энергии $1,08 \text{ kT}$ (здесь $k = R/N_A$ - постоянная Больцмана, T - температура, при $T = 298 \text{ K}$, этот выигрыш составляет величину $\sim 2,6 \text{ кДж}$) на каждую - CH_2 - группу. В результате мицеллообразование сопровождается уменьшением свободной энергии системы, при $P, T = \text{const}$ - уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{миц}} < 0$).

Факторы, влияющие на величину ККМ

- 1.Строение и длина углеводородного радикала ПАВ.
- 2.Характер полярной группы.
- 3.Наличие в растворе индифферентных электролитов и неэлектролитов.
- 4.Температура.

Влияние двух первых факторов удобно оценить, используя формулу:

$$RT \ln KKM = a - b n, \quad (14.1.)$$

где a – постоянная, характеризующая энергию растворения полярной группы;

b - постоянная, характеризующая энергию растворения, приходящуюся на 1 группу - CH_2 -;

n - число групп $-CH_2-$.

Из уравнения 14.1. мы видим, что влияние гидрофобной группы молекулы ПАВ отражает параметр “ b ”, кроме того, чем больше “ n ”, тем меньше $\ln KKM$, следовательно, тем меньше ККМ (помним, что $n > 8 - 10$).

Характер полярной группы играет существенную роль при мицеллообразовании. Роль гидрофильных (полярных) групп заключается в том, чтобы удерживать образующиеся ассоциаты в воде и регулировать их размеры. Количественно влияние полярной группы оценивается величиной “ a ”, чем она больше, тем больше ККМ. Величина ККМ ионогенных ПАВ значительно больше, чем неионогенных при **одинаковой** гидрофобности молекулы.

Рассматривая влияние индифферентных электролитов, надо различать ионогенные и неионогенные ПАВ.

Введение электролитов в водные растворы неионогенных ПАВ слабо влияет на величину ККМ и размеры мицеллы.

Введение электролитов в водные растворы ионогенных ПАВ оказывает весьма значительное влияние, которое можно оценить уравнением:

$$\ln KKM = a - b n - k \ln c, \quad (14.2.)$$

где a и b - постоянные, имеющие тот же физический смысл, что и a и b в уравнении 14.1.;

k - константа;

c - концентрация индифферентного электролита.

Из уравнения 14.2. мы видим, что увеличение концентрации индифферентного электролита (c) уменьшает ККМ.

Влияние неэлектролитов

Введение неэлектролитов (органических растворителей) в водные растворы ПАВ также приводит к изменению ККМ. При наличии солюбилизации устойчивость мицелл повышается, т.е. **уменьшается** ККМ. Если солюбилизация не наблюдается (т.е. молекулы неэлектролита не входят внутрь мицеллы), то они, как правило, **увеличивают** ККМ.

Влияние температуры

Влияние температуры на ККМ ионогенных ПАВ и неионогенных ПАВ различно. Повышение температуры приводит к увеличению ККМ ионогенного ПАВ из-за дезагрегирующего действия теплового движения.

Повышение температуры приводит к уменьшению ККМ неионогенного ПАВ за счет дегидратации оксиэтиленовых цепочек (мы помним, что неионогенные ПАВ всегда образованы полиоксиэтиленовыми цепочками и углеводородными “хвостами”).

Методы определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

Методы определения ККМ основаны на регистрации резкого изменения физико - химических свойств растворов ПАВ при изменении концентрации. Это связано с тем, что образование мицеллы ПАВ в растворе означает появление в нем **новой фазы**. Из курса физической химии мы помним, что изменение числа фаз в системе приводит к резкому изменению любого физико - химического свойства системы. Это хорошо иллюстрируется рис.14.1.



Рис.14.1. свойства растворов коллоидного ПАВ

На кривых зависимостей: свойство раствора ПАВ - концентрация ПАВ появляется излом. При этом левая часть кривых (при более низких концентрациях) описывает соответствующее свойство раствора ПАВ в молекулярном (ионном) состоянии, а правая - в коллоидном. Абсциссу точки излома условно считают соответствующей переходу молекул (ионов) ПАВ в мицеллы – т.е. критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

ЛЕКЦИЯ №11

РАСТВОРЫ ВМС (МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЛОИДЫ)

Общая характеристика

ВМС (высокомолекулярные соединения) - вещества, имеющие относительную молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов.

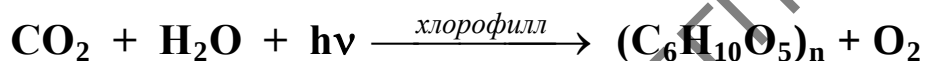
Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии могут достигать 1000 нм (10^{-4} см) и больше, т.е. молекулы ВМС соизмеримы с размерами частиц в коллоидных растворах и микрогетерогенных системах.

Так как температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения ВМС, то эти вещества существуют, как правило, только в жидком или твердом агрегатном состоянии.

ВМС классифицируют по различным признакам: по происхождению, по строению макромолекулярной цепи и т.д.

Классификация по происхождению: натуральные (природные) и синтетические.

Натуральные ВМС - белки (казеин, желатин, яичный альбумин), шерсть, шелк, полисахариды (целлюлоза, крахмал). Полисахариды - это полимерные углеводы $(C_6H_{10}O_5)_n$, они образуются в растениях при фотосинтезе:



Синтетические ВМС - полученные в результате химического синтеза. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют ненасыщенные или полифункциональные низкомолекулярные соединения (мономеры).

Классификация по строению макромолекулярной цепи полимера: линейные, разветвленные и пространственные.

Линейные полимеры образуются в том случае, когда молекулы мономера бифункциональны, т.к. при росте макромолекулы бифункциональность остается постоянной: $(-CH_2 - CH_2 -)_n$

Линейные полимеры обладают высокоэластичными свойствами, хорошо растворяются. Их применение основано на способности образовывать волокна, нити. Примером может служить натуральный каучук.

Пространственные полимеры. Если функциональность реагирующих молекул мономеров больше двух, то в процессе полимеризации функциональность растущей молекулы увеличивается и образуется полимер с пространственной структурой. Полимеры с пространственной структурой менее эластичны, обладают большей твердостью, такой полимер полностью утрачивает растворимость и способен лишь набухать. Примером могут служить фенолформальдегидные смолы.

Разветвленные полимеры. Они, также как и пространственные полимеры, получают из мономеров, имеющих функциональность больше двух. При соблюдении определенных условий в ходе синтеза

образуются боковые ответвления от основной цепи. Разветвленные полимеры имеют промежуточные свойства между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

Классификация по способности к электролитической диссоциации: неэлектролиты и полиэлектролиты (поликислоты, полиамфолиты, полиоснования).

Примером пространственно сшитых полиэлектролитов являются ионообменные смолы.

Основные особенности строения полимеров

Отметим две особенности:

1) два различных типа связи:

- химические связи, соединяющие атомы в полимерной цепи (энергия порядка сотен кДж/моль);
- межмолекулярные силы, связывающие между собой макромолекулярные цепи и звенья (энергия порядка единиц или десятков кДж/моль).

2) гибкость цепей, обусловленная внутренним вращением звеньев.

Благодаря вращению звеньев макромолекула может принимать различные конформации.

Конформациями называют энергетически неравноценные формы молекул, возникающие при простом повороте звеньев без разрыва химической связи; они отличаются от конфигураций, взаимный переход которых возможен лишь путем разрыва химической σ - связи и образования новой (стереоизомера).

При конформации макромолекулы могут либо свертываться, образуя **глобулы** и статистические клубки, либо выпрямляться и укладываться в ориентированные структуры - **пачки**.

Взаимодействие ВМС с растворителем

Набухание - это явление увеличения объема и массы полимера во времени при контакте с растворителем (причем при набухании объем и масса могут увеличиться в 10 - 15 раз).

Количественной мерой набухания является **степень набухания (α)**:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \alpha = (V - V_0) / V_0 \cdot 100\%,$$

где m_0, V_0 - соответственно масса и объем полимера до набухания (сухого); m, V - соответственно, масса и объем набухшего полимера.

Набухание может быть ограниченным и неограниченным. При ограниченном набухании m и α достигают постоянного при данной температуре и концентрации предельного значения α_{∞} и m_{∞} (кривая 1 на рис.15.1.), т.е. с течением времени оно не изменятся.

В случае неограниченного набухания (кривая 2 на рис. 15.1.) m и α достигают максимального значения, которое затем во времени уменьшается (естественно за счет растворения полимера). В этом случае набухание является первой стадией растворения.

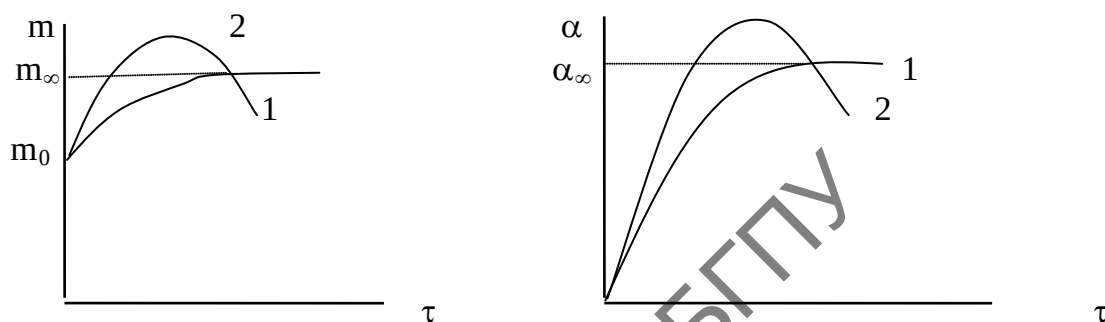


Рис.15.1. Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

Причина набухания заключается в различии свойств ВМС и НМС (растворителя), которые на несколько порядков отличаются по размерам и по подвижности. Поэтому переход макромолекул в фазу растворителя происходит очень медленно, тогда как молекулы НМС быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем. Гибкость цепей облегчает проникновение малых молекул НМС в сетку полимера. Таким образом, процесс набухания представляет собой **одностороннее смещение**, обусловленное большим различием в размерах молекул.

Способность к набуханию - есть свойство полимера, определяемое его составом и строением. Причиной набухания является не простое механическое вхождение НМС в пустоты полимера, а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное главным образом сольватацией макромолекул. Поэтому процесс набухания всегда **специфичен**. Полимер набухает не в любом, а лишь в “хорошем” растворителе, с которым он взаимодействует. Поэтому полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, например белки в воде, неполярные - в неполярных (каучук в бензоле).

Ограниченность процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются соотношением между энергией решетки в полимере и энергией сольватации с учетом энтропийного эффекта.

Так линейные полимеры обычно неограниченно набухают в хороших растворителях, особенно при повышенных температурах, поскольку работа разделения макромолекул в них оказывается меньше энергии сольватации.

Пространственные полимеры набухают **ограниченно**, т.к. растворение их требовало бы разрыва химических связей, образующих пространственную структуру полимера, а на такой разрыв энергии сольватации, конечно, не достаточно.

Полимеры, сшитые короткими мостичными связями, как правило, не набухают. Например, натуральный каучук (линейный полимер) неограниченно набухает в бензоле, вулканизированный каучук (пространственная структура) ограниченно набухает в бензоле, сильно вулканизированный каучук (сшитый) - эбонит - совсем не набухает в бензоле.

Введение полярных групп в полимер уменьшает степень набухания в неполярных растворителях и увеличивает в полярных.

Процесс набухания идет самопроизвольно. При $P, T = \text{const}$ критерием направления процесса является изменение свободной энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Следует выделить 2 стадии набухания:

I стадия. Происходит сольватация (или гидратация, если растворитель - H_2O), при этом выделяется теплота, а суммарный объем системы ($V_{\text{ВМС}} + V_{\text{НМС}}$) уменьшается:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \text{ т.к. } \Delta H < 0 \text{ и } \Delta S \approx 0 \text{ или даже } \Delta S < 0.$$

$$|\Delta H_I| > |T\Delta S|; \alpha - \text{невелико.}$$

Таким образом, I стадия обусловлена энтальпийным фактором.

II стадия. На второй стадии теплота сольватации не выделяется ($\Delta H \approx 0$), но зато возрастает энтропия системы ($\Delta S > 0$), т.к. разрыхление сетки полимера увеличивает число конформаций:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Таким образом, II стадия набухания обусловлена энтропийным фактором.

Набухание может закончиться растворением полимера, в этом случае говорят о неограниченном набухании. Ограниченно набухший полимер - называется студнем. Рассмотрению свойств студней мы посвятим следующую лекцию.

Растворы ВМС как термодинамически устойчивые системы

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и приводит к уменьшению свободной энергии, если растворение происходит при постоянных давлении и температуре, то оно приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{p,T} < 0$). Это связано с тем, что при растворении $|T\Delta S| > |\Delta H|$, поэтому при любом знаке ΔH , ΔG оказывается меньше нуля. Увеличение энтропии ($\Delta S > 0$) при образовании раствора ВМС происходит не только в результате обычного смещения молекул ВМС с молекулами растворителя, но главным образом, за счет того, что в растворенном состоянии молекула ВМС приобретает значительно большее число конформаций, чем было у нее в твердом состоянии.

Так как растворение ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии, следовательно, образовавшийся раствор является **термодинамически устойчивой** системой и не требует присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используются как стабилизаторы микрогетерогенных систем.

В отличие от истинных растворов низкомолекулярных веществ, растворы ВМС образуются в результате неограниченного набухания ВМС.

Полиэлектролиты

Полиэлектролиты - это ВМС, способные в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярного иона, т.е. они содержат ионогенные группы.

По природе содержащихся в полимере групп полиэлектролиты можно разделить на 3 группы:

- 1) Полиэлектролиты, содержащие кислотную группу, например, -COO⁻ или -OSO₃⁻. Группу -COO⁻ содержат гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал, а группу -OSO₃⁻ - агар.
- 2) Полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, -NH₃. Такие вещества в природе не встречаются, но могут быть синтезированы.

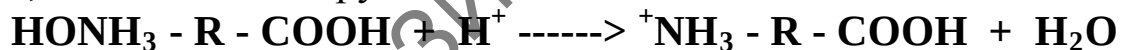
3) Полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы (полиамфолиты). Сюда следует отнести белки, содержащие группы - COO^- и - NH_3^+ . В последнее время получены синтетические полиамфолиты, например сополимеры акриловой кислоты и винилпиридина, глютаминовой кислоты и лизина.

Все высокомолекулярные электролиты растворяются в полярных растворителях. Рассмотрим важнейшие представители полиэлектролитов, белки, т.к. они ведут себя в растворах наиболее сложно. Молекулы белков, построенные из аминокислот, в воде содержат основные группы - HONH_3 и кислотные группы - COOH и поэтому являются амфотерными соединениями. Схематично белковую молекулу можно изобразить так:



где R - достаточно длинная углеводородная цепочка (углеводородный радикал). Следует отметить, что ионогенные группы HONH_3 - и - COOH могут располагаться не только на концах молекулы, но и в виде коротких боковых цепей, распределенных по всей длине основной цепи.

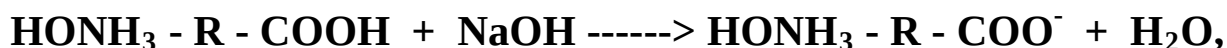
В кислой среде, например в присутствии HCl , в результате избытка водородных ионов **подавлена** ионизация карбоксильных групп, белок диссоциирует как слабое основание:



и в результате приобретает положительный заряд. Так как между одноименнозаряженными группами, разбросанными по всей длине молекулы, действуют электрические силы отталкивания, цепная молекула белка в кислой среде будет стремиться **развернуться**.

Однако при большом избытке HCl из-за наличия большого количества хлорид - ионов степень ионизации соединения $\text{ClNH}_3 - \text{R} - \text{COOH}$, являющегося солью сильной кислоты и слабого основания, будет понижаться и молекула снова свернется в более плотный клубок.

В щелочной среде, например в присутствии NaOH , из-за большого количества находящихся в растворе гидроксильных ионов ионизация групп по NH_3 - подавлена и белок диссоциирует как слабая кислота:



приобретая отрицательный заряд. В этом случае также в результате взаимодействия одноименнозаряженных групп - COO^- цепная молекула стремится развернуться.

Однако при большом избытке NaOH , из-за наличия большого количества ионов Na^+ и снижения ионизации соли $\text{HONH}_3 - \text{R} - \text{COONa}$, заряд будет уменьшаться, и молекула снова свернется в более плотный клубок.

Таким образом, в щелочной и кислой средах молекулы белка обладают **нескомпенсированным** зарядом разного знака. Регулируя pH белкового раствора, можно добиться перевода белка в изоэлектрическое состояние.

Изоэлектрическим состоянием белка называется состояние белковой молекулы, при котором ее положительные и отрицательные заряды взаимно скомпенсированы. При этом число как положительных, так и отрицательных зарядов минимально. Молекулу белка в изоэлектрическом состоянии следует считать в целом нейтральной, хотя она и имеет еще ионизированные группы.

Условно молекулу белка в изоэлектрическом состоянии можно изобразить следующим образом:



Изоэлектрическая точка белка (ИТБ) это значение pH , при котором белок переходит в изоэлектрическое состояние.

Так как белок обычно является более сильной кислотой, чем основанием, то ИТБ лежит при pH ниже 7. Иначе говоря, для достижения изоэлектрического состояния белка в растворе должно содержаться некоторое количество кислоты, подавляющее избыточную ионизацию кислотных групп. Так как в изоэлектрической точке число взаимодействующих ионизированных основных и кислотных групп в молекуле одинаково, то гибкая макромолекула в этом состоянии свернется в клубок.

ЛЕКЦИЯ №12

СТУДНИ. СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ.

Студни - это структурированные системы полимер - растворитель, для деформирования которых характерны большие обратимые деформации при практически полном отсутствии текучести.

Студни и процесс образования студней (студнеобразование или застудневание) имеют большое значение в медицине и биологии, т.к. из студней в основном состоит организм животных и растений. Большое значение имеет застудневание растворов ВМС и в технике, в том числе и в пищевой промышленности: хлебопекарных, кондитерских, мясных и молочных производствах.

Причина застудневания состоит в возникновении связей между макромолекулами, которые в растворе представляли собой кинетические отдельности. Таким образом, застудневание есть не что иное, как процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки - т.е. процесс структурообразования.

Однако мы помним, что студень получается еще и в результате **ограниченного** набухания ВМС, как в случае набухания желатина в холодной воде. На процесс структурообразования влияют следующие факторы:

- 1) концентрация ВМС;
- 2) форма и размер макромолекул;
- 3) температура;
- 4) время;
- 5) присутствие индифферентного электролита;
- 6) pH - среды.

1. Влияние концентрации ВМС на студнеобразование

Застудневанию растворов ВМС всегда способствует повышение концентрации, т.к. при этом возрастает частота столкновений между макромолекулами или их участками и увеличивается число связей, образующихся в единице объема студня.

2. Форма и размер макромолекул

Мы помним, что макромолекулы имеют не только большие размеры, но, и это чрезвычайно важно, обладают гибкостью полимерных цепей, которая обеспечивает им способность принимать большое число конформаций: от абсолютно растянутого состояния до свернутого в тугий клубок. Естественно, что число связей, которые образует макромолекула, будет, в первую очередь, зависеть от формы молекулы: чем более она вытянута (распрямлена), тем легче доступ к тем ее частям, которые могут вступить во взаимодействие с соседними молекулами. Следовательно, надо создавать такие условия, чтобы макромолекула не свертывалась в клубок. Благодаря вытянутой форме макромолекул застудневание может происходить и в очень разбавленных растворах. Агар - агар застывает в студень уже при содержании 0,1%, а желатина 0,5% сухого вещества. В морских медузах, представляющих “живой” студень, количество воды доходит до 99%; тела животных - студни с большим содержанием воды.

3. Влияние температуры на застудневание

Повышение температуры, если только при этом в системе не происходит необратимых химических изменений, обычно препятствует застудневанию из-за возрастания интенсивности микроброуновского движения сегментов и уменьшения в следствие этого числа и длительности существования связей, возникающих между макромолекулами. Следует заметить, что переход: раствор ВМС $\leftrightarrow$ студень с изменением температуры совершается непрерывно, т.е. в этом случае не существует температур, подобных температурам кристаллизации или плавления.

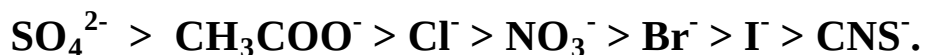
4. Влияние времени

Так как процесс застудневания есть не что иное, как процесс появления и **постепенного** упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки, то время играет безусловно положительную роль. Однако не следует думать, что процесс застудневания будет происходить в любом растворе ВМС, при любых условиях, если проводить его длительное время, надо чтобы выполнялись и другие условия. Однако, если студень получают в результате ограниченного набухания сухого ВМС, то в зависимости от природы полимера и растворителя требуется совершенно определенное время. Так для набухания желатина в холодной воде требуется 35 - 40 мин.

5. Присутствие индифферентных электролитов

Влияние электролитов на студнеобразование очень сложно. Как правило, катионы мало влияют на студнеобразование, тогда как анионы могут **ускорять**, а могут **замедлять** этот процесс.

По своему влиянию на процесс студнеобразования (структурообразования) анионы можно расположить в следующий лиотропный ряд:



Сульфат - ионы способствуют структурообразованию, но начиная с хлорид - иона, наблюдается замедляющее действие. Влияние индифферентных электролитов на застудневание растворов белков прямо **противоположно** действию этих электролитов на набухание. Ионы, увеличивающие набухание, замедляют застудневание или делают его вообще невозможным.

6. Влияние pH среды на застудневание

Это влияние особенно заметно, если ВМС является амфотерным, например, белок. Застудневание лучше всего идет при значении pH, отвечающем изоэлектрической точке, т.к. при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связи между отдельными макромолекулами. С изменением pH (в обе стороны от изоэлектрической точки) макромолекулы приобретают одноименный заряд, что препятствует образованию между ними связи. При добавлении больших количеств кислоты или щелочи степень ионизации ионогенных групп уменьшается и тенденция к застудневанию снова увеличивается. Короче говоря, способность к застудневанию у растворов белков при изменении pH изменяется по **седлообразной** кривой, как и другие свойства.

Свойства студней

Так как студни - это структурированные системы, то характерными для них являются структурно - механические свойства.

Рассмотрим их подробнее.

1. Студням присуща эластичность. Эластичность - это способность вязкоупругого твердого тела восстанавливать свои свойства после снятия нагрузки.
2. Студни, в отличие от гелей, не тиксотропны. Это связано с тем, что в студнях пространственная сетка образована химическими или водородными связями, а в гелях - ван-дер-ваальсовыми. Если химические связи окажутся разорванными в результате механического

воздействия, то они уже не восстановятся, т.к. в местах разрыва изменится состав в результате взаимодействия с растворителем (сольватации). В некоторой степени тиксотропия может наблюдаться только у тех студней, для которых характерна малая прочность связей между молекулами.

3. Студни обладают “памятью” к тому, как они были получены. Например, если высушить при низкой температуре до одного и того же содержания влаги два студня, из которых один получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, и затем дать этим подсушенным студням снова набухнуть в воде, то первый студень набухнет гораздо больше, чем второй. Причина этого заключается в том, что при высушивании до известной степени в студнях сохраняется внутренняя структура, возникшая при их образовании.

4. Синерезис - процесс постепенного сжатия пространственной сетки студня с выделением жидкости. Жидкость, заполняющую сетку студня, часто называют интермицеллярной, ее можно условно разделить на две части: “свободную” и “связанную” (т.е. входящую в состав сольватных оболочек).

Связанная вода обладает особыми свойствами: большой плотностью, пониженной температурой замерзания (до -15°C и ниже) и т.д. Связанная вода студней играет большую роль в нашей жизни, т.к. присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает “водные запасы”, определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды у младенца составляет $\sim 70\%$, а к старости снижается до 40% , что и обуславливает появление морщин, складок, дряблой кожи. Таким образом, в человеческом организме синерезис идет достаточно медленно и скорость его индивидуальна. Ярким примером синерезиса является выделение сыворотки при старении простокваши и изготовлении творога. Следует отметить, что при синерезисе вначале выделяется свободная вода, а затем, частично, связанная.

5. Электропроводность студней близка к электропроводности растворов, из которых они получены.

6. Низкомолекулярные вещества и ионы способны диффундировать в студни.

ЛЕКЦИЯ №13

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Микрогетерогенные системы - это дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры более 10^{-5} см. Условно эти системы обозначаются в виде дроби: Ф/С, в числителе которой указывается агрегатное состояние фазы, а в знаменателе – среды.

При изучении данных систем необходимо рассмотреть следующие вопросы: определение, классификация, методы получения, основные свойства, устойчивость и способы ее повышения, типы применяемых стабилизаторов, методы разрушения, применение.

Суспензии(Т/Ж)

Суспензии – это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы размером более 10^{-5} см, а дисперсионной средой – жидкость.

Можно дать суспензиям и другое определение: суспензии – это взвеси порошков в жидкости.

Суспензии классифицируются:

1. по природе дисперсионной среды: на органосуспензии и водные суспензии;
2. по размерам частиц дисперсной фазы: на грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см), тонкие суспензии ($10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-5}$ см), мути ($d = 5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-5}$ см).
3. по концентрации частиц дисперсной фазы на разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

Наиболее простым и широко распространенным, как в промышленности, так и в быту, методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание порошка в соответствующей жидкости с помощью различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т.д.). Для получения паст порошки растирают с небольшим количеством жидкости.

Так как суспензии отличаются от лиозолой только тем, что частицы в них на несколько порядков больше, то все методы, которые используются для получения лиозолой, можно применять и для получения суспензий.

Отсутствие структуры в разбавленных и наличие в концентрированных суспензиях обуславливает резкое различие в их свойствах.

Разбавленные суспензии

Свойства разбавленных суспензий в некотором отношении близки свойствам лиофобных золь. Однако большие размеры частиц приводят к тому, что суспензии преимущественно отражают свет (т.е. выглядят мутными), частицы их видны в оптический микроскоп.

На частицах суспензий образуется двойной электрический слой и электрокинетический потенциал их имеет величину того же порядка, что и в золях. В суспензиях проявляются все 4 вида электрокинетических явлений: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации.

Частицы суспензии (за исключением мутей) не участвуют в броуновском движении, не проявляют диффузии, в них нет осмотического давления. Они являются седиментационно (кинетически) неустойчивыми системами. В суспензиях, размеры частицы в которых лежат в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ см, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия. В суспензиях с частицами больших размеров, происходит быстрая седиментация.

Агрегативная устойчивость суспензий достигается в присутствии стабилизаторов, в качестве которых используются: низкомолекулярные электролиты, коллоидные ПАВ, ВМС. Механизм их стабилизирующего действия различен, в зависимости от природы стабилизатора реализуется один, а чаще несколько факторов устойчивости, аналогично тому, как это происходит в лиофобных золях. Так, при использовании в качестве стабилизатора ионогенного коллоидного ПАВ, например, олеата натрия, реализуются адсорбционно-сольватный и электростатический факторы устойчивости. В случае ВМС определяющим является структурно-механический фактор устойчивости, который сопровождается также адсорбционно-сольватным и электростатическим, если ВМС – это полиэлектролит.

Не менее важной, чем проблема стабилизации, является проблема разрушения суспензий, т.к. сточные воды любого происхождения, в отношении твердых частиц, - это разбавленные суспензии. Существующие методы разрушения суспензий можно подразделить на: механические (использование отстойников, фильтров, центрифуг), термические методы, химические методы (добавление коагулянтов и флокулянтов), электрические.

Пасты

Пасты – это структурированные суспензии, наличие структуры (пространственной сетки, образованной сцеплением между собой частиц, в петлях которой находится дисперсионная среда) обуславливает их резко отличные от взвесей свойства. Они являются седиментационно и агрегативно устойчивыми системами. Пасты обладают упруго-вязко-пластическими свойствами, для них характерны: невысокая механическая прочность, тиксотропия (способность самопроизвольно восстанавливать механически разрушенную структуру), синерезис (сжатие структуры с выделением из нее жидкости), ползучесть, пластичность, набухание.

Применение суспензий

Область распространения суспензий велика, суспензиями являются почвы и грунты при достаточном содержании влаги, вода природных и искусственных водоемов, всю твердообразную пищу животные усваивают в виде суспензии. Любая отрасль промышленности и сельского хозяйства использует суспензии. Многие пищевые продукты представляют собой суспензии: плодово-ягодные соки, разнообразные пасты (томатная, шоколадная, шоколадно-ореховая и т.д.), соусы, готовая горчица и другие. Практически любое пищевое производство на той или иной стадии связано с образованием, переработкой или разрушением суспензий.

Эмульсии (J_1/J_2)

Эмульсия – это микрогетерогенная система, состоящая из двух взаимнонерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде капелек (дисперсная фаза). Жидкость, в которой распределены капельки, называется дисперсионной средой.

Эмульсии классифицируют по двум признакам: по концентрации дисперсной фазы и по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если концентрация капелек меньше чем 0,1% об, то эмульсия называется разбавленной, при концентрации в интервале от 0,1 до 74% об – концентрированной; если концентрация больше, чем 74% об, то такая эмульсия называется высококонцентрированной (желатинированной).

Так как эмульсию можно получить только в том случае, если жидкости не растворимы друг в друге, то они должны резко отли-

чатся по полярности. Принято любую полярную жидкость называть «вода» и обозначать буквой «В». Любую неполярную или малополярную жидкость называть «масло» и обозначать буквой «М». Исходя из этого, эмульсии подразделяются на два типа:

- эмульсии I рода (прямые) – М/В;
- эмульсии II рода (обратные) – В/М.

Как любую другую дисперсную систему эмульсии получают двумя группами методов: диспергационными методами и конденсационными методами. Диспергационные методы основаны на дроблении системы, состоящей из двух жидких слоев. В зависимости от вида внешней работы они подразделяются на механическое, ультразвуковое, электрическое диспергирование.

Конденсационные методы основаны на образовании капель дисперсной фазы в жидкости, которая в дальнейшем будет играть роль дисперсионной среды. Эти методы подразделяются на: конденсацию из паров и замену растворителя. Наиболее распространенными являются диспергационные методы.

Эмульсии являются седиментационно неустойчивыми системами, если капли легче, чем среда, то они всплывают, если тяжелее, то оседают под действием силы тяжести.

Агрегативная устойчивость концентрированных эмульсий достигается только в присутствии специальных веществ – эмульгаторов. В качестве эмульгаторов используются низкомолекулярные электролиты (они оказывают слабое эмульгирующее действие, применяются редко), коллоидные ПАВ, ВМС, тонкоизмельченные нерастворимые порошки. Эмульгатор, адсорбируясь на поверхности капли, создает защитный барьер, предотвращающий их слияние (коалесценцию). Факторы устойчивости, которые при этом реализуются, зависят от природы эмульгатора (подробнее см. раздел «Суспензии»).

Тип образующейся эмульсии (М/В или В/М) во многом определяется природой эмульгатора. Жидкость, в которой лучше растворим (или лучше смачивается) эмульгатор, является дисперсионной средой. Поэтому, если эмульгатор лучше растворим в воде, то образуется эмульсия I рода (М/В), если лучше растворим в масле, то образуется эмульсия II рода (В/М). Существует несколько экспериментальных методов определения типа эмульсии: метод разбавления, метод смачивания гидрофобной поверхности, метод окрашивания непрерывной среды, кондуктометрический метод.

Специфическим свойством большинства эмульсий является обращение фаз – изменение типа эмульсии. На обращение фаз влияют: объемная концентрация компонентов, природа эмульгатора, его концентрация, температура, динамика процесса эмульгирования.

Проблема деэмульгирования не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, очистки сточных вод от водонерастворимых органических жидкостей. Полное разрушение эмульсий происходит в результате коалесценции, когда обнаруживается видимое невооруженным глазом разделение фаз. В промышленных масштабах эмульсии разрушают химическими методами (используя специальные вещества – деэмульгаторы, которые нейтрализуют действие защитного слоя эмульгатора), термическими методами (нагревая или замораживая эмульсии), электрическими методами. Часто эти методы применяют совместно в различных сочетаниях.

Эмульсии имеют чрезвычайно широкое распространение в окружающем нас мире. Среди природных эмульсий в первую очередь необходимо отметить молоко, предназначенное природой для вскармливания потомства и содержащее все необходимое для растущего организма, желток яйца, играющий аналогичную роль, млечный сок растений и т.д. В результате переработки этих эмульсий, получают массу продуктов и изделий. Не менее важными являются искусственно полученные эмульсии. Отметим некоторые из них: многие пищевые продукты (масло, майонез, маргарин, различные соусы и т.д.) – это эмульсии, так как жиры усваиваются организмом только в эмульгированном состоянии. Некоторые лекарства готовят в виде эмульсий, причем, внутрь принимают эмульсии М/В, а наружно – В/М. Моющее действие мыла и стиральных порошков также основано на процессе эмульгирования жировых загрязнений.

Пены (Г/Ж)

Пены – это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, имеющие форму многогранников, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок.

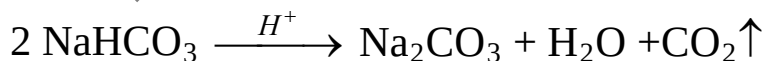
Таким образом, пены имеют сотовую структуру, в которой пузырьки газа могут иметь макроразмеры (вплоть до 10 см), а тонкие пленки дисперсионной среды – микроразмеры, соизмеримые с длиной световой волны ($4 \cdot 10^{-5}$ - $7 \cdot 10^{-5}$ см).

Классификация пен основана на их кратности (β).

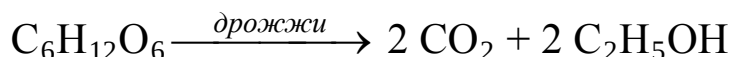
$$\beta = \frac{V_n}{V_{ж}} = \frac{V_г + V_{ж}}{V_{ж}}$$

где V_n – объем пены; $V_{ж}$ – объем жидкости, которая использована на образование пены. Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из единичного объема жидкости. Пены называются жидкими, если их кратность не больше 10, сухими – если кратность больше 10, вплоть до 1000.

Установлено, что образование пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специальных веществ – пенообразователей. Диспергационные методы получения пены основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя. Легче всего этого добиться, продувая газ через трубку, опущенную в жидкость. Можно перемешивать воздух и жидкость какими-либо мешалками. Можно встряхивать, взбивать, переливать жидкость, содержащую пенообразователь. Иногда орошают жидкостью металлическую сетку, через которую принудительно подается газ. Конденсационные методы получения пены связаны с образованием пузырьков из отдельных молекул, находящихся в жидкости. Для этого надо понизить давление или повысить температуру над жидким раствором, содержащим пенообразователь. Так образуется пена на поверхности пива, налитого из бутылки в кружку, или обильная пена, возникающая при кипячении молока. Можно также провести химическую реакцию, сопровождающуюся выделением газа, и если жидкость содержит достаточное количество пенообразователя, то образуется пена. Например, приготовление пресного теста, когда в качестве «разрыхлителя» применяется пищевая сода:



Используются и микробиологические процессы, сопровождающиеся выделением газов, чаще всего CO_2 . Так, приготовление дрожжевого теста связано со спиртовым брожением гексоз под действием дрожжей:



Выделяющийся углекислый газ и обуславливает разрыхление теста, обычно говорят «тесто подошло».

Газ может образовываться при электролизе воды, этот метод используется в электрофлотации.

Конденсационные методы широко применяются в пищевой промышленности, при производстве пенопластмасс, пенобетона, в бытовых огнетушителях.

Для оценки свойств пены обычно используются следующие показатели: кратность пены, дисперсность пены (чаще всего указывают распределение пузырьков по размерам), устойчивость во времени (время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения).

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми системами, они обладают только относительной устойчивостью, которая подразделяется на агрегативную и седиментационную.

Агрегативная устойчивость пены заключается в ее способности сохранять в течение определенного времени размеры пузырьков газа. Так как реальная пена, как правило, является полидисперсной (пузырьки газа в ней имеют разные размеры), то происходит самопроизвольный переход газа из маленьких пузырьков в большие, при этом маленькие пузырьки становятся еще меньше, а большие – еще больше, говорят пена “стареет”. Чем больше различие в размерах пузырьков пены, тем сильнее проявляется диффузия газа. Экспериментальные данные показывают, что диффузия газа в пене процесс относительно медленный и можно утверждать, что пены относительно агрегативно устойчивы.

Седиментационная устойчивость пен весьма своеобразна и отличается от других дисперсных систем. Ее нарушение связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и в конце концов, к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания.

Факторы, влияющие на устойчивость пены, можно разделить на три группы. Первая группа факторов связана с наличием пенообразователя, в качестве которого обычно используются коллоидные ПАВ и ВМС. Среди коллоидных ПАВ предпочтение отдают средним членам гомологических рядов анионных ПАВ. Лучшими пенообразователями среди ВМС являются полиэлектролиты, например, белки. Установлено, что большей пенообразующей способностью обладают пенообразователи, которые могут стабилизировать эмульсии I рода (М/В). Вторая группа факторов связана со свойствами дисперсионной среды. Чем больше вязкость жидкости, тем устойчивее пена. Третья

группа факторов связана с внешними воздействиями. Повышение температуры отрицательно влияет на устойчивость пены, за исключением тех случаев, когда термическая обработка приводит к переходу жидкой дисперсионной среды в твердообразную, которая обладает практически абсолютной устойчивостью. Отрицательную роль играют и различные механические воздействия.

Серьезной проблемой для многих производств является проблема разрушения пены. Способы пеногашения многообразны, их можно разделить на две группы:

- методы предупреждения пенообразования
- методы разрушения уже образовавшейся пены.

Выбор того или иного способа пеногашения определяется стойкостью пены, требованиями к технологии; экономическими показателями готовой продукции.

Пены широко распространены, отметим некоторые из них. Многие пищевые продукты употребляются в виде пен: хлебобулочные изделия, кремы, муссы, торты, взбитые сливки, молочные коктейли, мороженое и т.д. Пеносушка (сушка с предварительным вспениванием) перспективна при производстве сухого картофельного пюре, яичного порошка, кофе, сухого пюре некоторых плодов, казеинатов, молока, кормовых дрожжей. Пены незаменимы при тушении пожаров.

Аэрозоли (Т/Г и Ж/Г)

Аэрозоли – это микрогетерогенные системы, в которых твердые или жидкие частицы дисперсной фазы распределены в газообразной дисперсионной среде.

По агрегатному состоянию дисперсной фазы аэрозоли подразделяются на туманы (Ж/Г), дымы и пыли (Т/Г).

Конденсационные методы получения аэрозолей связаны с образованием в гомогенной системе (газе) новой фазы – дисперсной фазы. Обязательным условием для ее образования является наличие пересыщенного пара, конденсация которого и приводит к образованию твердых или жидких частиц дисперсной фазы. Объемная конденсация пересыщенного пара может происходить при адиабатическом расширении паров (таким путем образуются облака), при смешении паров и газов, имеющих разные температуры, при соприкосновении с холодной поверхностью (так образуются природные туманы), при охлаждении газовой смеси, содержащей пар. Кроме того, аэрозоль может возникнуть в результате газовых реакций, ведущих к образованию

нелетучих веществ. Эти реакции могут иметь самый различный характер. В результате сгорания топлива образуются дымовые газы, конденсация которых приводит к появлению топочного дыма. Дымы возникают при сгорании фосфора на воздухе. Образование дымов, состоящих из частиц оксидов металлов, сопровождается различными металлургическими и химическими производствами.

Аэрозоли образуются при диспергировании (измельчении, распылении) твердых и жидких тел в газовой среде и при переходе порошкообразных тел во взвешенное состояние при действии воздушных потоков.

Оптические свойства аэрозолей подчиняются тем же закономерностям, что оптические свойства лиофобных золь, но более ярко, за счет большой разности в плотностях, а следовательно, в показателях преломления частицы и газовой среды. Для аэрозолей наиболее характерны рассеяние и поглощение света.

Особенность молекулярно-кинетических свойств аэрозолей обусловлена: а) малой вязкостью дисперсионной среды – воздуха, отсюда малым коэффициентом трения, возникающим при движении частицы; б) малой плотностью дисперсионной среды.

Все это приводит к тому, что движение частиц под действием каких-либо сил в аэрозолях происходит значительно интенсивнее, чем в лиофобных золь. Характер этого движения определяется размерами частиц, если $r > 1 \cdot 10^{-4}$ см, то диффузией можно пренебречь, идет быстрая седиментация, и частицы оседают. Если $r < 1 \cdot 10^{-6}$ см, то седиментацией можно пренебречь, идет интенсивная диффузия, в ходе которой частицы, сталкиваясь друг с другом, непременно слипаются, что приводит к их укрупнению и уменьшению концентрации. Таким образом, из аэрозолей быстро исчезают как очень маленькие, так и очень крупные частицы, первые вследствие прилипания к стенкам сосуда или слипания друг с другом, вторые – в результате оседания на дно. Частицы средних размеров обладают максимальной устойчивостью. Поэтому, как бы велика не была концентрация частиц в момент образования аэрозоля, уже через несколько секунд она не превышает 10^8 част/см³. Для частиц аэрозоля характерно движение в поле температурного градиента, т.е. в направлении изменения температуры. Это обусловило такие явления как термофорез, термопреципитация, фотофорез. Термофорез – самопроизвольное движение частиц в направлении снижения температуры, оно вызвано тем, что с «горячей» стороны на частицу налетают более быстрые молекулы газа,

смещая ее в «холодную» сторону. Термопреципитация – осаждение частиц аэрозоля преимущественно на холодных поверхностях, когда вблизи присутствуют горячие тела. Так оседает пыль на стенках и потолке вблизи радиаторов, ламп, горячих труб, печей и т.д. Фотофорез – передвижение частиц аэрозоля при одностороннем их освещении.

Электрические свойства частиц аэрозоля значительно отличаются от электрических свойств этих же частиц в лиофобных золях. Из-за низкой диэлектрической проницаемости газовой среды в ней практически не идет электролитическая диссоциация, и на частицах аэрозоля поэтому не образуется ДЭС. Заряд на частицах возникает за счет неизбирательной адсорбции ионов, которые всегда в каком-то количестве присутствуют в газовой фазе и превышает элементарный электрический заряд не больше, чем в 10 раз.

Заряд частицы носит случайный характер, причем он изменяется во времени как по знаку, так и по величине. Он может увеличиваться, уменьшаться или становиться равным нулю.

В отличие от остальных дисперсных систем в аэрозолях отсутствует всякое взаимодействие между поверхностью частиц и газовой средой. Следовательно, в аэрозолях отсутствуют силы, препятствующие сцеплению частиц между собой и с макроскопическими телами при соударении. Аэрозоли, таким образом, являются агрегативно неустойчивыми системами. В них происходит быстрая коагуляция (т.е. каждое столкновение частиц приводит к их слипанию).

Необходимость разрушения аэрозолей возникает при очистке атмосферного воздуха от промышленных аэрозолей, при улавливании из промышленного дыма ценных продуктов, при искусственном дождевании или рассеивании облаков и тумана. Из очистных сооружений наиболее древним является дымовая труба, которая и сейчас еще не потеряла своей актуальности (на Норильском горнометаллургическом комбинате труба достигает высоты 420 м). Однако современная концентрация промышленного производства требует, чтобы дымовые выбросы проходили предварительную очистку. Разработано много способов разрушения аэрозолей, но любой из них включает в себя две стадии: первая – улавливание дисперсных частиц, вторая – предотвращение повторного попадания их в газовую среду, т.е. формирование из них прочного осадка. Пылеулавливание основано или на инерционных силах, или на электрических.

Порошки

Порошки – это высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или какой-то газ. В порошках, в отличие от аэрозолей, частицы дисперсной фазы находятся в контакте друг с другом.

Традиционно к порошкам относят большинство сыпучих материалов, но наибольшее распространение имеют порошки, с размерами частиц от 1 до 100 мкм. Чаще всего порошки классифицируют по размерам частиц дисперсной фазы: песок – размеры частиц $2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-5}$ м; пыль – $2 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-6}$ м; пудра $< 2 \cdot 10^{-6}$ м.

Диспергационные методы получения порошков основаны на дроблении исходного сырья на вальцовых, шаровых, вибрационных и коллоидных мельницах с последующим разделением, при необходимости, на фракции, так как в результате помола получаются полидисперсные порошки.

Конденсационные методы получения порошков можно разделить на две группы: первая группа связана с осаждением из растворов в результате коагуляции лиофобных золь, вторая – с проведением химических реакций (химическая конденсация).

Характерными свойствами порошка являются: способность к течению и распылению; флуидизация (переход в состояние, подобное жидкому); гранулирование.

Установлено, что грубодисперсные порошки обладают более высокой текучестью, чем высокодисперсные. Распыляемость порошка при пересыпании определяется силами сцепления между частицами: она увеличивается при возрастании размеров частиц до известного предела и уменьшается с увеличением влажности порошка. Гидрофобные порошки распыляются лучше, чем гидрофильные; порошки из твердых веществ распыляются лучше, чем из мягких; монодисперсные порошки распыляются лучше полидисперсных.

Порошки агрегативно неустойчивы, т.к. на поверхности частиц не образуется защитной оболочки, а седиментационно неустойчивы – из-за малой плотности газовой среды.

Широкое распространение порошков связано, в первую очередь, с тем, что они используются как исходное сырье для получения суспензий. Кроме того, порошки имеют немалое значение и как самостоятельные объекты.

ЛЕКЦИЯ 1

Задачи и разделы физической химии. Основные термодинамические понятия и определения. Первый закон термодинамики. Работа расширения при различных процессах. Энтальпия. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания веществ. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.

1.1 Задачи и разделы физической химии.

Современное определение физической химии – это наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их общие закономерности на основе принципов физики и с использованием физических экспериментальных методов.

Важнейшая проблема современной физической химии – установление связи между строением вещества и его реакционной способностью. Первый учебник по физической химии был издан Нернстом в 1893 году, он назывался “Теоретическая химия на основе правила Авогадро и термодинамики”.

При изучении физико-химических явлений применяют следующие методы:

Квантово-механический метод, использующий понятие дискретности энергии, а также другие ее свойства, относящиеся к элементарным частицам;

Термодинамический (феноменологический) метод, основанный на нескольких законах, обобщающих опытные данные. Он позволяет выяснить свойства системы, не используя сведения о строении молекул или механизме процессов;

Статистический метод, объясняющий свойства веществ, состоящих из большого числа частиц (макроскопические свойства), исходя из свойств отдельных частиц (микроскопические свойства) и их распределения в соответствии с теорией вероятности.

Основными разделами физической химии являются:

1. строение вещества;
2. химическая термодинамика (сюда включаются три закона термодинамики, учение о химическом и фазовом равновесии, учение о растворах);
3. электрохимия;
4. химическая кинетика и катализ

1.2 Основные понятия химической термодинамики.

Термин термодинамика был введен в середине XIX века и происходит от двух греческих слов “термо” – температура и “динамика” – работа. *Химическая термодинамика* изучает законы взаимного превращения различных видов энергии, состояние равновесия, а также возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов. Вопрос о скорости протекания химических процессов термодинамика не рассматривает. Химическая термодинамика основана на трех законах (постулатах), иначе называемых началами термодинамики. Эти законы не доказываются, а являются обобщением множества опытных данных, накопленных человечеством. На основе этих законов получены многочисленные следствия, которые лежат в основе строгого описания окружающего нас мира.

Термодинамическая система – это совокупность материальных объектов, выбранных нами произвольно для изучения, которая отделена от всего окружающего (называемого внешней средой) некоторой границей (условной или реальной).

Изолированная система – это система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией и имеет постоянный объем.

Закрытая система – это система, которая не может обмениваться с окружающей средой веществом (т.е. имеет постоянную массу), но может обмениваться энергией (в форме теплоты или работы).

Открытая система – это система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией.

Кроме того, системы могут быть гомогенными (однородными), которые состоят из одной фазы, и гетерогенными (неоднородными), состоящими из двух или более фаз.

Термодинамические параметры состояния системы – (температура, объем, давление и т.д.) – это определенные измеряемые свойства системы, характеризующие ее состояние.

Состояние системы – это совокупность термодинамических параметров системы.

Параметры состояния связаны между собой (в явном или неявном виде) так называемым *уравнением состояния*. Например, для идеального газа уравнением состояния является уравнение Менделеева-Клапейрона, которое для 1 моль газа имеет вид: $pV = RT$,

или $p = \frac{RT}{V}$, или $f(p, V, T) = 0$.

Различают: *экстенсивные* и *интенсивные* свойства

1. *Экстенсивные* свойства, зависят от массы системы (V , m , U , H и т. д.) и обладают аддитивностью: свойство системы равно сумме свойств ее частей.
2. *Интенсивные* свойства, не зависят от массы системы (T , p , μ , ρ и т. д.). Эти свойства не суммируются, а выравниваются.

Важными в термодинамике являются понятия функции состояния и функции процесса.

Функция состояния – это такое термодинамическое свойство системы, величина которого целиком определяется данным состоянием системы, а ее изменение в каком-либо процессе (т.е. при переходе системы из одного состояния в другое) не зависит от пути перехода, а определяется только конечным и начальным состоянием.

Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия $H = U + pV$, энтропия S , энергия Гельмгольца $F = U - TS$, энергия Гиббса $G = H - TS$.

Функция состояния Z обладает следующими свойствами:

1. Пусть $Z = Z(x, y)$, тогда dZ – бесконечно малое изменение функции Z – является полным дифференциалом, что можно записать математически:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

2. $\int_1^2 dZ = Z|_{Z_1}^{Z_2} = Z_2 - Z_1 = \Delta Z$. Т.е. определенный интеграл от полного дифференциала dZ не зависит от пути интегрирования.
3. $\oint dZ = 0$. Интеграл по замкнутому контуру от dZ равен нулю.

Функции процесса (Φ) зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Они не имеют полного дифференциала. Их бесконечно малую величину (количество) обозначают $\delta\Phi$, причем

$$\int_1^2 \delta\Phi = \sum \delta\Phi = \Phi \text{ и } \oint \delta\Phi = \Phi \neq 0.$$

Функциями процесса являются, например, работа (A) и теплота (Q).

Термодинамический *процесс* – это изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров состояния (свойств системы).

Изменение состояния системы может происходить при различных условиях, поэтому различают:

1) Равновесные и неравновесные процессы.

Равновесные процессы - это процессы, проходящие через непрерывный ряд равновесных состояний.

Равновесное состояние системы – состояние, не изменяющееся во времени и не требующее для своего поддержания воздействия каких-либо внешних факторов.

Неравновесные процессы — это процессы, после протекания которых систему нельзя вернуть в исходное состояние без того, чтобы в ней не осталось каких-либо изменений..

2). Обратимые и необратимые процессы.

Обратимые процессы – это процессы при протекании которых система возвращается в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. В противном случае процессы будут *необратимыми*.

В дальнейшем часто можно считать понятия обратимого и равновесного процесса совпадающими

3). Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Самопроизвольные – процессы, происходящие сами собой не требующие затраты энергии извне и приближающие систему к равновесию.

Несамопроизвольные – процессы, требующие затраты энергии извне.

Отметим некоторые частные виды процессов, с которыми в дальнейшем придётся иметь дело:

- а) изотермический ($T = \text{const}$);
- б) изобарный ($p = \text{const}$);
- в) изохорный ($V = \text{const}$);
- г) адиабатический (нет обмена теплотой между системой и окружающей средой);
- д) изобарно-изотермический ($p = \text{const}, T = \text{const}$);
- е) изохорно-изотермический ($V = \text{const}, T = \text{const}$).

Химическая реакция – это разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы.

Рассмотрим ещё некоторые понятия.

Энергия – мера способности системы совершать работу.

Внутренней энергией системы называется сумма всех видов энергии, за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

Полная энергия системы равна сумме ее внутренней энергии, кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

За энергию системы в термодинамике принимается ее внутренняя энергия. Внутренняя энергия обозначается символом U . Внутренняя энергия является экстенсивным свойством системы. Нельзя определить абсолютную величину внутренней энергии системы, поскольку неизвестна, например, внутренняя энергия при 0 К. Можно определить только изменение внутренней энергии в результате того или иного процесса (ΔU). В равновесном состоянии система обладает определённым запасом энергии, поэтому внутренняя энергия является функцией состояния.

Работа и теплота – две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

В случае работы энергия передается путем согласованного, упорядоченного, движения частиц.

Работа обозначается символом A , при этом работа положительна ($A > 0$), если она совершается системой против внешних сил, и отрицательна ($A < 0$), если она выполняется над системой

В случае теплоты – энергия передается путем хаотического движения частиц тела.

Теплота обозначается символом Q , при этом она положительна ($Q > 0$), если теплота поступает в систему (такой процесс называется эндотермическим), и отрицательна ($Q < 0$), если теплота отводится из системы (такой процесс называется экзотермическим).

В равновесном состоянии система не обладает ни запасом теплоты, ни запасом работы, поэтому Q и A являются функциями процесса. Передача теплоты или совершение работы осуществляются лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой.

1.3 Первый закон термодинамики.

Первый закон (начало) термодинамики является постулатом, т.е. он не может быть доказан логическим путем. Справедливость его доказывается тем, что ни одно из его следствий не противоречит опытным данным. Количественное выражение первого закона термодинамики для бесконечно малых, элементарных, процессов имеет следующий вид:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{или} \quad (1)$$

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2)$$

Здесь d обозначает полный дифференциал и стоит перед функцией состояния.

U – внутренняя энергия (функция состояния).

dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы U .

δ – бесконечно малая величина (количество) какого-либо свойства, не являющегося функцией состояния системы.

δA – элементарная работа (бесконечно малое количество работы).

Формулировки первого закона термодинамики:

1. Теплота, подводимая к системе, идет на изменение внутренней энергии (функция состояния системы) и на совершение системой работы.
2. Энергия системы постоянна.
3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход её из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.
4. Вечный двигатель 1 первого рода невозможен.

Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода, такая периодически действующая машина (механизм), которая дает возможность получить работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Элементарную работу δA обычно записывают в виде двух слагаемых:

$$\delta A = \delta A' + p dV \quad (3)$$

$\delta A'$ - элементарная полезная работа,

$p dV$ - элементарная объемная работа, ее часто называют элементарной работой расширения, она относится к случаю, когда система сама совершает работу против внешнего давления. Если система совершает работу только против внешнего давления, тогда $\delta A' = 0$ и $\delta A = p dV$.

В общем случае выражение первого закона термодинамики в дифференциальном виде можно записать как:

$$\delta Q = dU + \delta A' + p dV \quad (4)$$

Из дифференциальной формы записи первого закона путем интегрирования легко можно получить интегральную форму записи:

$$Q = \Delta U + A \quad \text{или} \quad (5)$$

$$\Delta U = Q - A \quad (6)$$

При $p = \text{const}$:

$$Q = \Delta U + A' + p \Delta V \quad (7)$$

1.4 Расчет работы расширения идеального газа в различных процессах

Идеальный газ – это такой газ, молекулы которого не имеют собственного объема и не взаимодействуют между собой.

Идеальные газы подчиняются *закону Менделеева-Клапейрона*:

$$pV = nRT.$$

Экспериментально и теоретически показано, что внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от объема, занимаемого газом, ни от давления, а зависит только от температуры (закон Джоуля). Иными словами, для внутренней энергии идеального газа справедливы следующие соотношения:

$$U \neq f(V); \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; \quad (8)$$

$$U \neq f(p); \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0; U = f(T). \quad (9)$$

Рассмотрим работу расширения $\delta A = p dV$, совершаемую одним молем идеального газа, в различных условиях:

1. *Изохорный процесс* Для него $V = \text{const}$, тогда

$$dV = 0, \quad \delta A = 0, \quad A = 0 \quad (10)$$

2. *Изобарический процесс.* Для него $p = \text{const}$, тогда

$$A = \int_1^2 p dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \quad (11)$$

Но для 1 моль идеального газа выполняется уравнение Менделеева-Клапейрона $pV = RT$, откуда

$$V_2 = \frac{RT_2}{p}, \quad V_1 = \frac{RT_1}{p}, \quad p\Delta V = R\Delta T. \quad (12)$$

Поэтому получим

$$A = p\Delta V = R\Delta T = R(T_2 - T_1) \text{ где } T = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (13)$$

3. *Изотермический процесс.* Для него $T = \text{const}$

$$\delta A = p dV; \quad A = \int_1^2 p dV, \quad \text{но } pV = RT, \quad \text{отсюда } p = \frac{RT}{V},$$

$$A = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (14)$$

Но поскольку процесс изотермический, то справедлив *закон Бойля – Мариотта*:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

откуда $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$, поэтому получим

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (15)$$

4. *Адиабатический процесс.* Для него $\delta Q = 0$, тогда $Q = 0$. В этом случае из первого закона термодинамики получаем:

$$\delta A = -dU; \quad \int_1^2 \delta A = -\int_1^2 dU; \quad A = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (16)$$

В адиабатическом процессе работа совершается системой за счет убыли ее внутренней энергии.

(Здесь $-\Delta U = U_1 - U_2$ – *убыль* внутренней энергии, $\Delta U = U_2 - U_1$ – *изменение* внутренней энергии). Для n молей идеального газа работа A будет в n раз больше (если $n > 1$).

1.5 Теплота процессов при постоянном объеме (Q_V) и постоянном давлении (Q_p).

Рассмотрим химическую реакцию $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C$

Для нее $\delta A' = 0$, $\delta A = pdV$, тогда первый закон термодинамики в дифференциальной форме можно записать следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (17)$$

1). Рассмотрим *изохорный процесс* ($V = \text{const}$).

В этом случае $dV = 0$. Отсюда получим: $\delta Q_V = dU$ или, интегрируя:

$$Q_V = \Delta U.$$

То есть, если реакция протекает при постоянном объеме, то ее тепловой эффект Q_V равен изменению внутренней энергии системы в результате реакции. Однако, поскольку внутренняя энергия есть функция состояния системы, то Q_V приобретает свойства функции состояния системы.

2). Рассмотрим *изобарный процесс* ($p = \text{const}$).

Тогда $pdV = d(pV)$;

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) \quad (18)$$

Под знаком дифференциала стоит некоторая функция состояния. Обозначим ее через

$$H = U + pV \quad (19)$$

и назовем энтальпией.

Тогда получим:

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H.$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии ΔH и обладает свойствами функции состояния.

1.6 Закон Гесса.

Этот закон был открыт Гессом в 1840 г. на основании обобщения множества экспериментальных данных.

Формулировка закона Гесса:

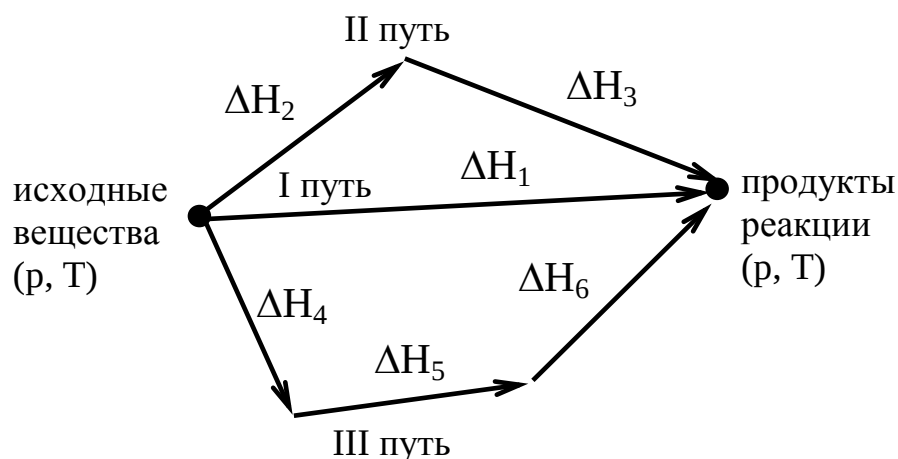
Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении ($Q_p = \Delta H$) или при постоянном объеме ($Q_V = \Delta U$) и постоянной температуре, определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции (т.е. реакцию можно проводить в одну, две, три и т.д. стадии).

Закон Гесса основан на том, что Q_p и Q_V – функции состояния (в отличие от Q).

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U, \quad V = \text{const}, \\ Q_p &= \Delta H, \quad p = \text{const} \end{aligned} \quad (20)$$

Рассмотрим процесс перехода от исходных веществ к продуктам реакции при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Тогда $Q_p = \Delta H$. Составим так называемый термохимический цикл. Пусть от

исходных веществ к продуктам реакции можно перейти тремя различными путями - в одну, две или три стадии:



По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$.

Следствия из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования из простых веществ ($\Delta_f H$) продуктов реакции и суммой теплот образования из простых веществ исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Математическое выражение для первого следствия из закона Гесса можно записать в следующем виде:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{исходные вещества}} \nu_j \Delta_f H_j \quad (21)$$

Теплота образования $\Delta_f H$ - это тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ.

Стандартное состояние характеризуется и давлением $p = 1 \text{ атм} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Тепловые эффекты, отнесённые к этим условиям, называются стандартными тепловыми эффектами.

Стандартная энтальпия (теплота) образования соединения из простых веществ ($\Delta_f H^0_{298}$) - это есть тепловой эффект реакции образования 1 моль данного соединения из соответствующих количеств простых веществ при стандартных условиях.

Простые вещества - это химические элементы или вещества, взятые в тех агрегатных состояниях или кристаллических модификациях, в которых они устойчивы при стандартном состоянии.

Принято, что для простых веществ $\Delta_f H^0_{298} = 0$.

Второе следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания ($\Delta_c H$) исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

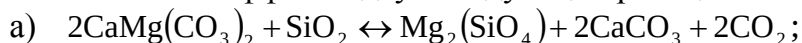
Математическое выражение для второго следствия из закона Гесса можно записать в следующем виде:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum_{\text{исходные вещества}} \nu_j \Delta_c H_j - \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_c H_i \quad (22)$$

Стандартная энтальпия (теплота) сгорания соединения (обозначаемая как $\Delta_c H^0_{298}$) – это есть тепловой эффект реакции окисления 1 моль данного соединения газообразным молекулярным кислородом при стандартном условиях с образованием соответствующих количеств следующих веществ (если не указано иначе): CO_2 , газ, H_2O жидк., N_2 , газ, $\text{Hhal}(\text{Cl}, \text{Br})$, SO_2 газ. и др.

Единицы измерения $[\Delta_f H]$ и $[\Delta_c H]$ равны кДж/моль, $[v] = \text{моль}$, $[\Delta H_{\text{реакции}}] = \text{кДж}$!

Пример 1.1 Рассчитать тепловые эффекты двух следующих реакций:



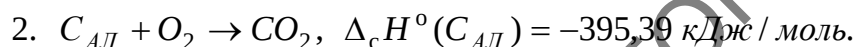
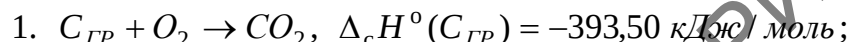
если известны стандартные теплоты образования всех компонентов данных реакций.

Решение. Выполним расчеты для 25°C и давления 1 атм, приняв условие постоянства давления в ходе реакций. В этом случае тепловой эффект должен быть равен изменению энтальпии системы:

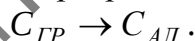
а) $\Delta_r H^0_{298} = (-508,2) + 2(-288,5) + 2(-94,1) - 2(-556,0) - (-205,4) = +44,0 \text{ ккал / моль}$;

б) $\Delta_r H^0_{298} = (-1018,5) + (-218,7) - 2(-508,2) - 3(-68,3) = -15,9 \text{ ккал / моль}$.

Пример 1.2 Рассчитать тепловой эффект полиморфного превращения 1 моль графита в алмаз при стандартных условиях, если известны стандартные теплоты сгорания графита и алмаза при $T = 298,15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$.



Решение. Запишем реакцию полиморфного превращения графита в алмаз:



Расчет показывает, что

$$\Delta_c H^0_{298} = \Delta_c H^0(\text{C}_{\text{ГР}}) - \Delta_c H^0(\text{C}_{\text{АЛ}}) = (-393,50) - (-395,39) = 1,89 \text{ кДж / моль}.$$

Следовательно, процесс превращения графита в алмаз при стандартных условиях (если бы он имел место) должен был бы происходить с поглощением небольшого количества тепла.

1.7 Связь между Q_p и Q_v для химических реакций.

Рассмотрим реакцию, протекающую при постоянном давлении p . По определению:

$$H \equiv U + pV; \text{ тогда}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

$$Q_p - Q_v = p\Delta V \quad (23)$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то, считая их идеальными газами, с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$p\Delta V = \Delta n_{\text{газ}} RT, \quad (24)$$

можно получить выражения:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{газ}} RT \text{ или } Q_p = Q_v + \Delta n_{\text{газ}} RT \text{ или } Q_p - Q_v = \Delta n_{\text{газ}} RT,$$

где $\Delta n_{\text{газ}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в результате одного пробега реакции,

$$\text{т.е. } \Delta n_{\text{газ}} = \sum_{\text{продукты}} \nu_{i,\text{газ}} - \sum_{\text{исходные вещества}} \nu_{j,\text{газ}} \quad (25)$$

Один пробег реакции означает, что в реакцию вступило такое количество молей каждого из веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

1.8 Теплоемкость вещества

Теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.

$$Q = \bar{C} \cdot m \cdot \Delta T = \bar{C} \cdot m(T_2 - T_1) \quad (26)$$

Теплоёмкость, рассчитанная на 1 моль вещества, называется *молярной*, а на единицу массы – *удельной*.

Размерность удельной теплоемкости $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$.

Размерность молярной теплоемкости $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Различают также понятия истинной и средней теплоемкостей.

Средней молярной теплоемкостью $\bar{C}$ в интервале температур $T_1 \div T_2$ называется отношение конечного количества теплоты Q , которое необходимо подвести к 1 моль вещества, чтобы изменить его температуру от T_1 до T_2 , к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (27)$$

Истинная молярная теплоемкость C – это отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , которое нужно подвести к 1 моль вещества, чтобы повысить его температуру на бесконечно малую величину dT , к этому бесконечно малому приращению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C} \quad (28)$$

Существуют также теплоемкости при постоянном объеме (*изохорная теплоемкость*, C_V) и постоянном давлении (*изобарная теплоемкость*, C_P).

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \\ C_P &= \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT}. \end{aligned} \quad (29)$$

Следует знать, что теплоёмкость при постоянном давлении C_P больше, чем теплоёмкость при постоянном объёме C_V , так как нагревание вещества при постоянном давлении сопровождается работой расширения, т.е.

$$C_P - C_V = A_{\text{расш.}} \quad (30)$$

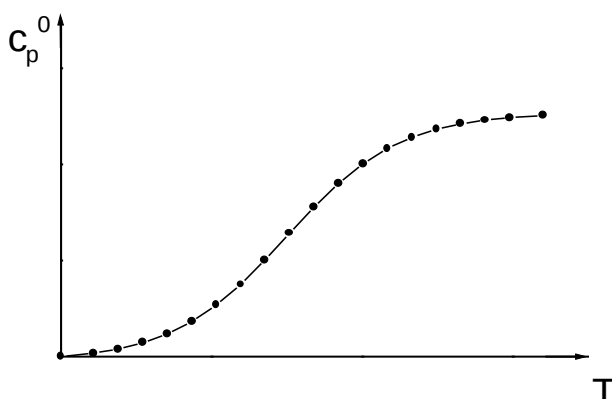
Для идеальных газов справедливо уравнение Майера:

$$C_P - C_V = R \quad (31)$$

Величина R (*универсальная газовая постоянная*) равна работе расширения 1 моль идеального газа (при $p = \text{const}$) при увеличении его температуры на 1 градус. ($R=8,314$ Дж/(моль·К))

В справочниках приведены значения стандартной молярной изобарной истинной теплоемкости $C_{p, 298}^0$, а также средней молярной изобарной теплоемкости ($\bar{C}_P$).

Теплоемкость любого вещества – это свойство, зависящее от температуры. Эту зависимость нельзя предсказать теоретически, она определяется экспериментально с помощью специальных устройств – калориметров.



Обычно для температур выше комнатной температурную зависимость теплоемкости записывают в виде следующих полиномов:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2$$

или

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (32)$$

1.9 Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Рассмотрим при $p = \text{const}$ реакцию:



Так как

$$\Delta_r H = \sum_{\text{прод}} \nu_i H_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j H_j, \quad (33)$$

то для рассматриваемой реакции :

$$\Delta_r H = \nu_D H_D + \nu_E H_E - \nu_A H_A - \nu_B H_B,$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_i H_i,$$

где $\nu_i > 0$ – для продуктов реакции, $\nu_i < 0$ – для исходных веществ.

Здесь везде H_i – энтальпия 1 моль i -ого реагента.

Возьмем частную производную от ΔH по T при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left\{ \frac{\partial (\sum \nu_i H_i)}{\partial T} \right\}_p = \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p. \quad (33)$$

Однако, по определению теплоемкости:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p \equiv C_{p,i}, \text{ поэтому}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_i C_{p,i} = \Delta C_p \quad (34)$$

где

$$\Delta C_p = \sum_{\text{прод}} \nu_i C_{p,i} - \sum_{\text{исх}} \nu_j C_{p,j},$$

(ΔC_p – изменение изобарной теплоемкости в результате одного пробега реакции).

$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ -дифференциальная форма записи уравнения Кирхгофа.

При постоянном давлении $p = 1$ атм. $\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_p^0$ (35)

Для практических расчетов уравнение Кирхгофа надо проинтегрировать, предварительно разделив переменные:

$$\frac{\Delta H_{T_2}^0}{\Delta H_{T_1}^0} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\Delta H^0}{\Delta H^0} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^0 dT}{\Delta H^0}; \quad (36)$$

Получим уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT \quad (37)$$

На практике удобно выбрать $T_2 = T$, $T_1 = 298$ К. Тогда получим:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT; \quad (38)$$

При вычислениях, в которых не нужна высокая точность, используются следующие приближения:

1) Считают, что ΔC_p^0 не зависит от температуры, и принимают величину ΔC_p^0 равной изменению средней теплоемкости ($\Delta C_p^0 = \Delta \bar{C}_p^0$).

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p^0 (T - 298). \quad (39)$$

2) Считают, что $\Delta C_p^0 = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298). \quad (40)$$

ЛЕКЦИЯ 2

Второй закон термодинамики. Энтропия. Вычисление изменения энтропии для различных процессов. Постулат Планка. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Самопроизвольное протекание химических реакций. Расчет изменения энергии Гиббса в химических реакциях. Химический потенциал. Активность и летучесть.

2.1 Второй закон термодинамики.

Первый закон термодинамики не дает критериев направления самопроизвольных и несамопроизвольных процессов и условий, при которых наступает состояние равновесия. Лишь с появлением в термодинамике понятия энтропия появляется строгий критерий направления самопроизвольных процессов. Термин энтропия, как и второй закон термодинамики, были введены Клаузиусом в середине XIX века. Карно показал, что в тепловых машинах теплота, полученная от источника тепла, не может быть полностью переведена в механическую работу, а часть ее должна быть передана третьему телу – холодильнику. Это обобщение по существу выражает второй закон термодинамики и может рассматриваться как одна из формулировок второго закона термодинамики. Рассмотрим также некоторые другие формулировки второго закона:

Формулировка Клаузиуса (1850 г.). *Невозможен самопроизвольный процесс передачи теплоты от холодного тела к горячему.*

Формулировка Кельвина (Томсона) (1851 г.). *Невозможно превратить теплоту какого-либо тела в работу, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела;*

Формулировка по Оствальду. *Вечный двигатель второго рода невозможен (т.е. не существует машины, которая бы полностью превращала теплоту в работу).*

Клаузиус, рассматривая обратимый циклический процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (см. учебники), разбил его на бесконечно малые участки, просуммировал

(учитывая знаки δQ) все величины $\frac{\delta Q}{T}$ (элементарная приведенная теплота), и показал, что для обратимого процесса

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = 0.$$

Если вспомнить свойства функции состояния, то для какой-то функции состояния Z интеграл $\oint dZ = 0$, поэтому величина $\frac{\delta Q}{T}$ связана с какой-то функцией состояния. Эту функцию состояния называли *энтропией* (S).

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad \text{или} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (1)$$

Выражение $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (равенство Клаузиуса) – это дифференциальная форма записи второго закона термодинамики для обратимых процессов. Для необратимых процессов, как показал Клаузиус, справедливо неравенство

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}, \quad (2)$$

это дифференциальная форма записи второго закона термодинамики для необратимых процессов. В общем виде дифференциальная форма записи второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов может быть представлена в виде:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3)$$

Единица измерения энтропии - такая же как и у соответствующей теплоемкости: молярной

(молярной) – $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, удельной – $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \right)$.

Энтропия – экстенсивная величина, т.е. пропорциональна массе системы.

Из дифференциальной формы записи второго закона термодинамики легко можно получить интегральную форму записи этого закона:

$$\int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

Первый и второй законы термодинамики можно объединить в так называемый объединенный первый и второй закон термодинамики, который для обратимых процессов можно записать следующим образом:

$$TdS = dU + \delta A' + pdV. \quad (5)$$

Если работа производится системой только против внешнего давления, то $\delta A' = 0$ и получаем:

$$TdS = dU + pdV \quad (6)$$

Отсюда вытекает, что:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV, \quad (7)$$

т.е. энтропия S является функцией внутренней энергии U и объема V : $S = f(U, V)$.

В общем виде объединенный первый и второй закон термодинамики можно записать следующим образом:

$$TdS \geq dU + \delta A' + pdV \quad (8)$$

Если рассматривать только объемную работу, то получим:

$$TdS \geq dU + pdV \quad (9)$$

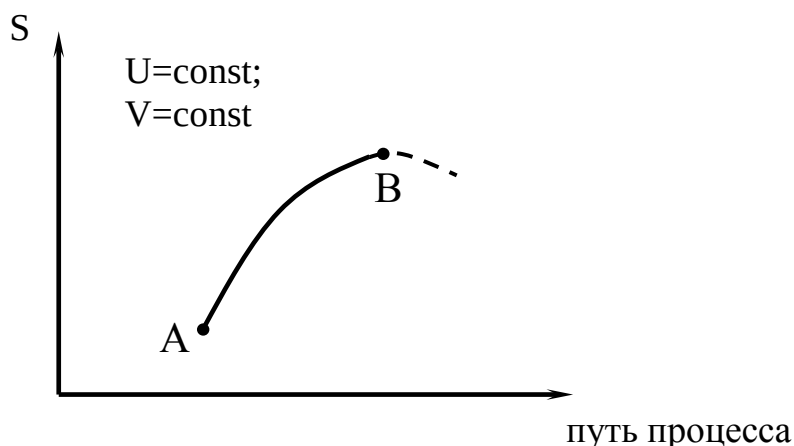
Второй закон термодинамики для изолированных систем.

Для изолированной системы $\delta Q = 0$, $m = \text{const}$, $U = \text{const}$, $V = \text{const}$. Для необратимых процессов, протекающих в такой системе, можно записать, что

$$\begin{aligned} dS_{\text{необр.}} &> 0 \\ \Delta S_{\text{необр.}} &> 0 \end{aligned} \quad \text{т.е.} \quad S_2 > S_1 \quad (11)$$

Выражения $dS > 0$ и $\Delta S > 0$ можно рассматривать как математическую запись второго закона термодинамики, который для изолированной системы формулируется следующим образом: *в изолированной системе любой самопроизвольный процесс протекает только с увеличением энтропии, причем процесс закончится тогда, когда энтропия S достигнет своего максимального значения (когда наступит состояние равновесия).*

При равновесии $S_2 = S_{\text{max}} = \text{const}$ и $\Delta S = 0$. Схематически все сказанное можно изобразить на графике зависимости S от пути процесса:



Путь процесса – это какая-либо величина, которая меняется при протекании процесса и поддается опытному определению.

Участок АВ – необратимый самопроизвольный процесс ($\Delta S > 0$), энтропия возрастает; участок ВА – необратимый несамопроизвольный процесс ($\Delta S < 0$), энтропия уменьшается; точка В – равновесное состояние ($S = S_{\max}$).

Следует отметить, что если процесс протекает в неизолированной системе, то для оценки необратимости процесса необходимо иметь величину изменения энтропии системы и величину изменения энтропии окружающей среды.

2.2 Энтропия и термодинамическая вероятность системы.

Только с развитием статистической термодинамики удалось выяснить, что стоит за энтропией. В 1896 г. Больцман показал, что смысл энтропии носит статистический (вероятностный) характер.

$$S = k \cdot \ln W, \quad (10)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый постоянной Больцмана или константой Больцмана

$$(k = \frac{R}{N_A} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}),$$

W – термодинамическая вероятность данного состояния системы.

Чем больше неупорядоченность системы, тем система более вероятна, и тем ее энтропия больше. Иными словами, можно сказать, что *энтропия* – это мера хаоса.

Второй закон термодинамики имеет ограниченный (статистический) характер, поскольку он применим к системам, состоящим из большого числа частиц. При этом возможны различные отклонения от второго закона (флуктуации), которые в отдельные моменты времени тем более вероятны, чем меньше частиц содержится в системе (или в отдельном элементе объема системы).

2.3 Расчет изменения энтропии в различных процессах.

Второй закон термодинамики в виде $dS = \delta Q / T$, записанный для равновесных процессов, позволяет вычислить не абсолютное значение энтропии, а только разность энтропий в двух состояниях системы.

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Расчет изменения энтропии в необратимых процессах.

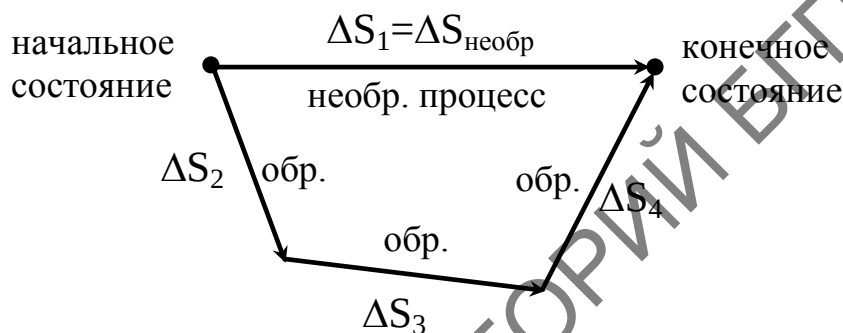
Запишем равенство и неравенство Клаузиуса для обратимого и необратимого процесса:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}; \quad \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} \quad (12)$$

Пусть система из состояния 1 в состояние 2 перейдет двумя путями – обратимым и необратимым. Поскольку энтропия есть функция состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, т.е.

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{обр}} = S_2 - S_1 \quad (13)$$

Поэтому для нахождения изменения энтропии реального необратимого процесса нужно разбить его на стадии, которые проводятся обратимо, вычислить для них изменения энтропии по соответствующим уравнениям для обратимых процессов, а затем просуммировать изменения энтропии ΔS для всех стадий.



$$\Delta S_1 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4. \quad (14)$$

Изменения энтропии в процессе фазового перехода (изотермический процесс).

К изотермическим процессам фазового перехода можно отнести плавление, кипение, и др., здесь $T = \text{const}$. Данный процесс проведем обратимо и рассчитаем изменение энтропии ΔS :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \cdot \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T}; \quad \text{где} \quad (15)$$

Q – величина теплового эффекта соответствующего фазового перехода.

Если рассматривать переход при постоянном давлении, то:

$$Q_p = \Delta H_{\text{ф.п.}} \\ \Delta S = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad \text{где} \quad (16)$$

$\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – энтальпия фазового перехода.

Обычно ΔS относят к 1 моль вещества.

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) вещества от T_1 до T_2

при постоянном объеме.

Рассмотрим моль вещества. При постоянном объеме $\delta Q = \delta Q_V$, но

$\delta Q_V = dU = C_V dT$, поэтому

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{C_V dT}{T}. \quad (17)$$

Интегрируем:

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}; \quad \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}. \quad (18)$$

Если $C_V = \text{const}$, то получаем для 1 моля:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (19)$$

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) вещества
от T_1 до T_2 при постоянном давлении.

Аналогично предыдущему получим :

$$\delta Q = \delta Q_p = dH, \quad dH = C_p dT;$$

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}; \quad (20)$$

Если $p = 1 \text{ атм}$ и $C_p^0 = \text{const}$:

$$\Delta S^0 = C_p^0 \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (21)$$

Пример 2.1. Определить изменение энтропии при нагреве 1 моль Al от 25 до 600⁰C, если для него в этом интервале теплоёмкость зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = 20,945 + 0,010728 \cdot T, \text{ (Дж/моль К)}.$$

Решение. Согласно уравнению (2.7) имеем:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{298}^{873} \frac{20,945}{T} dT + \int_{298}^{873} 0,010728 dT,$$

$$\Delta S = 20,945 \ln \frac{873}{298} + 0,010728(873 - 298) = 28,685 \text{ (Дж/моль К)}.$$

Изменение энтропии при изотермическом расширении (сжатии)
идеального газа.

Ранее из объединенного первого и второго закона термодинамики для обратимых процессов было показано, что

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV, \quad (22)$$

но $dU = C_V dT$; для 1 моля идеального газа справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона

$pV = RT$, следовательно $\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$. Поэтому получим:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV \quad (23)$$

При $T = \text{const}$ $dT = 0$, следовательно, $dS = \frac{R}{V}dV$.

Проинтегрируем последнее выражение:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (24)$$

Так как при постоянной температуре для идеального газа справедлив закон Бойля-Мариотта:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \text{ то } \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

следовательно,

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (25)$$

Изменение энтропии идеального газа при одновременном изменении его температуры и объема или при одновременном изменении его температуры и давления.

Проинтегрировав соотношение $dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$ при $C_v = \text{const}$, получим:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV; \quad (26)$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (27)$$

Из последнего соотношения, с учетом того, что для 1 моля идеального газа выполняется уравнение Майера ($C_p - C_v = R$, следовательно, $C_v = C_p - R$),

проведя соответствующие преобразования и учтя, что $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ и $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}$

(объединенный газовый закон), получим:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (28)$$

Статистическая интерпретация энтропии

Классическая термодинамика рассматривает происходящие процессы безотносительно к внутреннему строению системы; поэтому в рамках классической термодинамики показать физический смысл энтропии невозможно. Для решения этой проблемы [Больцманом](#) в теорию теплоты были введены статистические представления. Каждому состоянию системы приписывается термодинамическая вероятность (определяемая как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы), тем большая, чем более неупорядоченным или

неопределенным является это состояние. Т.о., энтропия есть функция состояния, описывающая степень неупорядоченности системы. Количественная связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W \quad (I.58)$$

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Статистическое толкование второго начала термодинамики придает энтропии конкретный физический смысл меры термодинамической вероятности состояния системы.

1.5 ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Ранее мы показали, что внутреннюю энергию системы можно условно представить в виде суммы двух величин "свободной" и "связанной" энергии. Возможность рассчитать величину "свободной" энергии, т.е. той части внутренней энергии системы, которую можно превратить в работу, дает тепловая теорема [Нернста](#), называемая также третьим началом термодинамики.

Основные положения тепловой теоремы заключаются в следующем:

1. *При абсолютном нуле температуры свободная энергия X равна теплоте процесса.*

$$X_0 = Q_0 \quad (I.59)$$

2. *При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость системы равна нулю.*

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dX}{dT} = 0 \quad (I.60)$$

Одной из формулировок третьего начала термодинамики является также постулат [Планка](#):

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Строго говоря, тепловая теорема Нернста и постулат Планка являются следствиями из второго начала термодинамики; но независимо от этого они имеют очень большое значение, позволяя рассчитывать абсолютную энтропию системы и, следовательно, величину свободной энергии системы.

1.5.1 Расчет абсолютной энтропии

Рассчитаем изменение энтропии некоторой системы при нагревании её от абсолютного нуля до температуры T при постоянном давлении. Из первого и второго начал термодинамики имеем:

$$\delta Q_p = C_p dT \quad (I.61)$$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} \quad (I.62)$$

Отсюда:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d \ln T \quad (I.63)$$

Учитывая, что $S_{T=0} = 0$, получим:

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T \quad (I.64)$$

При $T = 0$ любое вещество может находиться только в твердом состоянии. При нагревании вещества возможен его переход в жидкое и затем в газообразное состояние; для фазовых переходов, происходящих в изобарно-изотермических условиях, изменение энтропии равно приведенной теплоте фазового перехода:

$$\Delta S_{фп} = \frac{\Delta H_{фп}}{T_{фп}} \quad (I.65)$$

2.3 Постулат Планка. Третий закон термодинамики.

Нернст показал, что энтропия конденсированных веществ при $T \rightarrow 0K$ одинаковы, а Планк постулировал, что они не только одинаковы, но и равны 0. Оба утверждения называют третьим законом термодинамики.

Энтропия индивидуального (т.е. чистого) кристаллического вещества в виде идеального твердого тела при абсолютном нуле равна нулю.

Идеальным твердым телом называется твердое тело с идеальной кристаллической решеткой (не содержащей дефектов), в которой все узлы заняты атомами, молекулами или ионами.

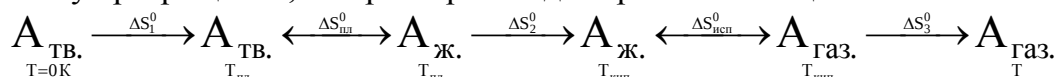
Постулат Планка не противоречит соотношению Больцмана:

$$S = k \ln W. \quad (32)$$

Если предположить, что при $T = 0 \text{ K}$ для идеального кристалла $W = 1$, то $S = 0$. Т.е. при $T = 0 \text{ K}$ в идеальном кристалле чистого вещества данное макросостояние может быть осуществлено только одним единственным способом (микросостоянием), когда каждый атом или молекула, или ион занимают свой узел кристаллической решетки. Беспорядок можно создать различными способами, а самое упорядоченное состояние – одним единственным способом.

При $T = 0 \text{ K}$ $S^0_T = 0$, т.е. при 0 K мы имеем абсолютную точку отсчета энтропии, равную нулю, поэтому говорят об *абсолютной энтропии*.

Пусть нам надо рассчитать абсолютную энтропию, S^0_T , 1 моль вещества А при какой-то произвольной температуре Т, при которой это вещество является газом, и причем $p = 1 \text{ атм}$. Составим схему превращений, которые происходят при этом с веществом:



В начальном состоянии молярная энтропия вещества S^0_0 , а в конечном S^0_T .

Как видно из схемы (с учетом того, что энтропия является функцией состояния):

$$\Delta S^0 = S^0_T - S^0_0 = \Delta S^0_1 + \Delta S^0_{\text{пл.}} + \Delta S^0_2 + \Delta S^0_{\text{испар.}} + \Delta S^0_3 \quad (33)$$

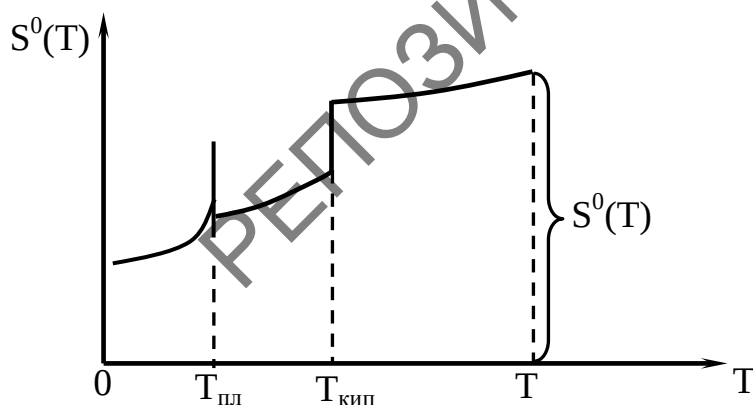
но $S^0_0 = 0$, поэтому

$$S^0_T = \Delta S^0_1 + \Delta S^0_{\text{пл.}} + \Delta S^0_2 + \Delta S^0_{\text{испар.}} + \Delta S^0_3. \quad (34)$$

Или в сокращенном виде:

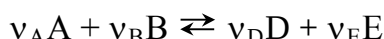
$$S^0_T = \sum \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^0}{T} dT + \sum \frac{\Delta H^0_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (35)$$

График зависимости абсолютной энтропии вещества от температуры Т будет иметь следующий вид:



Изменение энтропии в химической реакции.

Рассмотрим изменение энтропии в химической реакции:



Изменение энтропии $\Delta_r S$ в результате одного пробега реакции будет равно:

$$\Delta_r S = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S_i - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S_j \quad (29)$$

Если $p = 1 \text{ атм}$, то получим

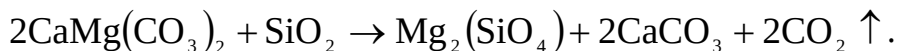
$$\Delta_r S^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S^0_i - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S^0_j \quad (30)$$

При $p = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$,

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S_{i,298}^0 - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S_{j,298}^0 \quad (31)$$

Единица измерения: $[S_{298}^0] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $[\Delta_r S_{298}^0] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Пример 2.2. Определить изменение энтропии по величинам S_{298}^0 для реакции:



Решение. Расчет выглядит следующим образом (значения $\Delta_r S_{298}^0$ веществ даны в справочниках):

$$\Delta_r S_{298}^0 = [22,75 + 2 \cdot 22,2 + 2 \cdot 51,06] - [2 \cdot 37,9 + 10,00] = +83,47 \text{ кал/моль К}.$$

2.4 Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца

В изолированных системах энтропия только увеличивается и при равновесии достигает максимума. Поэтому она может быть использована в качестве критерия возможности протекания самопроизвольных процессов в таких системах. Однако на практике большинство процессов происходит в неизолированных системах, вследствие чего для них надо выбрать свои критерии направления самопроизвольных процессов и достижения равновесия. Такие критерии выражаются иными термодинамическими функциями, отличными от энтропии. Они называются характеристическими функциями.

Рассмотрим объединенный первый и второй закон термодинамики в дифференциальной форме:

$$TdS \geq dU + \delta A' + pdV, \quad (36).$$

Выразим отсюда элементарную полезную работу $\delta A'$:

$$\delta A' \leq -dU + TdS - pdV, \quad (37)$$

Рассмотрим два случая:

- 1) Пусть система переходит обратимо из состояния 1 в состояние 2 при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, т.е. рассмотрим обратимый изохорно-изотермический процесс. Получим (т.к. $dV = 0$):

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) = -d(U - TS). \quad (38)$$

Под знаком дифференциала стоит некоторая функция состояния. Обозначим ее через F :

$$U - TS \equiv F \quad (39)$$

и назовем энергией Гельмгольца (старое название: изохорно-изотермический потенциал). Тогда получим:

$$\delta A' = -dF_{V,T}. \quad (40)$$

Если проинтегрировать (40), то получим:

$$A' = -\Delta F_{V,T} \quad (41)$$

величина $\Delta F = F_2 - F_1$ – изменение энергии Гельмгольца, а

$-\Delta F = F_1 - F_2$ – убыль энергии Гельмгольца.

Энергия Гельмгольца является одним из так называемых *термодинамических потенциалов*.

Термодинамический потенциал – это такая функция состояния системы, убыль которой при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2 при двух постоянных параметрах (x и y) равна максимальной полезной работе обратимого процесса $A' = -\Delta \Pi_{x,y}$

2) Рассмотрим обратимый изобарно-изотермический процесс ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и проанализируем соотношение (38):

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -d(H - TS).$$

Под знаком дифференциала стоит другая функция состояния. Обозначим ее через G :

$$H - TS \equiv G \quad (42)$$

и назовем энергией Гиббса (старое название: изобарно-изотермический потенциал). Тогда получим:

$$\delta A' = -dG_{p, T} \quad (43)$$

Проинтегрировав (43) получаем:

$$A' = -\Delta G_{p, T} \quad (44)$$

Здесь $\Delta G = G_2 - G_1$ – изменение энергии Гиббса, $-\Delta G = G_1 - G_2$ – убыль энергии Гиббса.

В ходе обратимого перехода системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянных давлении и температуре совершаемая системой полезная работа равна убыли энергии Гиббса ($-\Delta G$).

Для необратимых процессов, т.к. $A'_{\text{необр}} < A'_{\text{обр}}$, можно записать

$$A'_{\text{необр}} < -\Delta F_{V, T} \quad \text{и} \quad A'_{\text{необр}} < -\Delta G_{p, T}$$

Используя соотношение (38), можно показать, что при определенных условиях термодинамическими потенциалами, кроме G , F , являются также внутренняя энергия U (изохорно-изотермический потенциал) и энтальпия H (изобарно-изотермический потенциал),

Изменения термодинамических потенциалов можно рассматривать как критерии возможности протекания самопроизвольных процессов и равновесия в термодинамических системах.

В ходе самопроизвольного процесса, протекающего в соответствующих условиях, система сама совершает работу ($A' > 0$) тогда при $V, T = \text{const}$, для необратимого самопроизвольного процесса

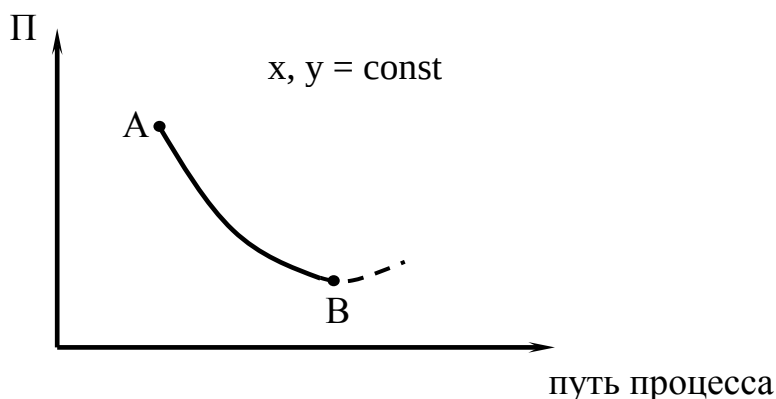
$$-\Delta F > 0; \quad \Delta F < 0; \quad F_2 - F_1 < 0; \quad F_2 < F_1$$

$$\text{а при } p, V = \text{const} \quad \Delta G > 0, \quad \Delta G < 0, \quad G_1 - G_2 < 0, \quad G_2 < G_1$$

при равновесии $\Delta F_{V, T} = 0$, $\Delta G_{p, T} = 0$.

Термодинамические потенциалы в ходе самопроизвольного процесса уменьшаются и достигают минимума при равновесии.

Если нарисовать как и для энтропии графики изменения термодинамического потенциала Π в зависимости от пути процесса, то экстремальной точкой, соответствующей равновесию, будет минимум (в отличие от энтропии):



AB – необратимый самопроизвольный процесс (здесь $\Delta\Pi_{x,y} < 0$);
 BA – необратимый несамопроизвольный процесс (здесь $\Delta\Pi_{x,y} > 0$);
 точка B – соответствует равновесному состоянию (здесь $\Delta\Pi_{x,y} = 0$).

2.5 Характеристические функции. Уравнения Гиббса–Гельмгольца.

Характеристическими функциями называются такие функции состояния системы, посредством которых и их частных производных могут быть выражены в явной форме все термодинамические свойства системы.

Из дифференциальной формы объединенного первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов выразим величину dU :

$$TdS = dU + \delta A' + pdV, \text{ откуда}$$

$$dU = TdS - \delta A' - pdV. \quad (45)$$

Если полезная работа отсутствует (т.е. $\delta A' = 0$), то получим:

$$dU = TdS - pdV \quad (46)$$

Вспомним теперь следующие соотношения:

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS \quad (47)$$

$$F \equiv U - TS \quad (48)$$

Если найти значения полных дифференциалов dG , dF из соотношений (43)–(44) и учесть соотношение (46) для dU , то можно получить следующие выражения для dG , dF :

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \quad (49)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad (50)$$

На основании соотношений (49)–(50) можно прийти к выводам, что

$$G = G(p, T); \quad F = F(V, T),$$

тогда, записав значения соответствующих полных дифференциалов для dG , dF через соответствующие частные производные, например,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp,$$

и сравнив их с выражениями (49)–(50), можно получить следующие выражения для определения термодинамических свойств:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (51); \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (53);$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (52); \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (54).$$

Таким образом, мы показали, что G , F являются характеристическими функциями.

С помощью полученных выше соотношений можно получить выражения, называемые уравнением (или уравнениями) Гиббса–Гельмгольца. Из уравнений (47) и (48) легко получить следующие выражения, учитывая, что температура – постоянная:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (55)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (56)$$

Так как,
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S, \text{ то} \quad (57)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p, \quad (58)$$

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v. \quad (59)$$

Последние два равенства и есть искомые зависимости ΔG и ΔF от температуры и их называют уравнениями Гиббса-Гельмгольца.

2.6 Самопроизвольное протекание химической реакции. Расчет изменения энергии Гиббса в химических реакциях

Самопроизвольно может протекать та реакция, для которой $\Delta_r G_{298}^0 < 0$.

Стандартное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum (v \cdot \Delta_f G_{298}^0)_{\text{продуктов}} - \sum (v \cdot \Delta_f G_{298}^0)_{\text{исходн. в-в.}}, \quad (60)$$

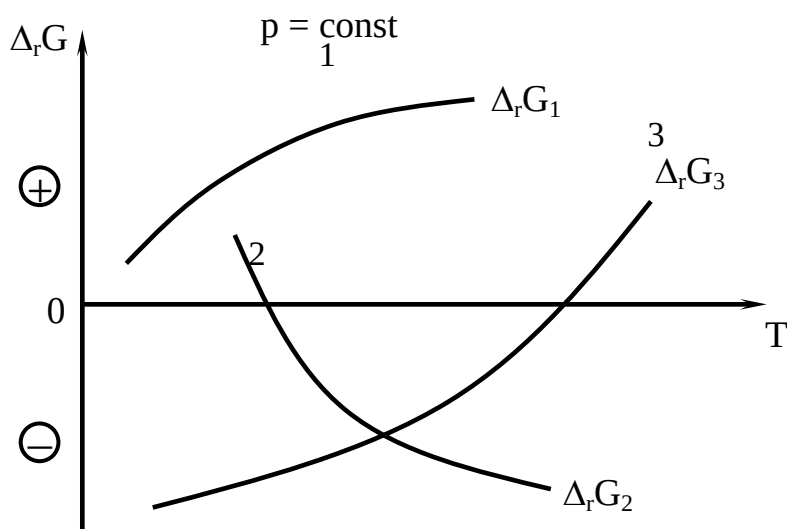
где v – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

По знаку ΔG_{298}^0 можно определить может ли реакция протекать самопроизвольно при $p=1\text{атм}$

Пусть имеются три химические реакции (1-3), для которых известны значения $\Delta_r G_1$, $\Delta_r G_2$, $\Delta_r G_3$ при различных температурах. Построим графики зависимостей $\Delta G = f(T)$. Например, получим следующую картину:

При постоянных давлении и температуре реакция (1) термодинамически невозможна при всех температурах, т.к. для нее $\Delta G_1 > 0$ при всех температурах. Реакция (2) может протекать самопроизвольно при высоких температурах (там, где $\Delta G_2 < 0$), но не может протекать при низких температурах (там, где $\Delta G_2 > 0$). Реакция (3) может протекать самопроизвольно при низких температурах ($\Delta G_3 < 0$), но не может протекать при высоких температурах ($\Delta G_3 > 0$).



2.7 Химический потенциал.

Для системы, состоящей из одного вещества, справедливо:

$$G = f(T, p), \quad (61)$$

Любая экстенсивная функция состояния является функцией количества вещества в системе.

Поэтому, если система состоит из нескольких компонентов, то

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i), \quad (62)$$

где n_i – число молей i -го компонента. Продифференцируем (62) по n_i
 $p, T, n_{j \neq i} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (63)$$

Величину $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$ Гиббс назвал *химическим потенциалом* и обозначил μ_i . Его ещё называют *парциальной мольной энергией Гиббса* (парциальная термодинамическая функция Гиббса)

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

Можно дать следующее определение химического потенциала:

Это *изменение энергии Гиббса однородной многокомпонентной системы при добавлении к ней 1 моля данного компонента при постоянных давлении, температуре и составе системы (т.е. добавление должно происходить при бесконечно больших количествах всех компонентов, чтобы состав системы не изменился).*

Химический потенциал в отличие от, например, энергии Гиббса G , – интенсивная величина, т.е. он не зависит от массы системы, а зависит от природы системы и ее состава, температуры и давления. Вообще говоря, μ_i зависит от силы химического взаимодействия данного компонента с другими компонентами: чем это взаимодействие сильнее, тем меньше μ_i . Сила взаимодействия зависит от концентрации компонента, причем, чем меньше концентрация i -го компонента, тем взаимодействие сильнее, и тем меньше μ_i . Вещество стремится переходить из состояния, где его μ больше, в состояние, где его μ меньше (т.е. туда, где сильнее взаимодействие данного компонента с другими компонентами).

Любая энергетическая характеристика есть произведение интенсивного фактора на экстенсивный. В нашем случае μ_i – интенсивный параметр, а n_i – экстенсивный. Тогда:

$$dG_i = \mu_i dn_i \quad \text{при } T, p = \text{const}. \quad (64)$$

Введение некоторого количества dn_i молей i -го компонента при постоянном количестве других компонентов и постоянных T и p будет увеличивать значение энергии Гиббса на величину $dG_i = \mu_i dn_i$. Аналогичные изменения будут вызваны прибавлением других компонентов. Общее изменение энергии Гиббса системы при добавлении в нее нескольких компонентов равно:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + Vdp - SdT, \quad (65)$$

или, в общем случае,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (66)$$

Это уравнение получило название *фундаментального уравнения Гиббса*.

Проинтегрируем соотношение (64) при постоянном составе системы (т.е. когда $\mu_i = \text{const}$):

$$\int_0^G dG = \int_0^{n_i} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

получим:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \int_0^{n_i} dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (67)$$

Соотношение (67) иногда называется уравнением Гиббса-Дюгема (чаще данное уравнение записывают таким образом:

$$\sum x_i d\mu_i = 0, \text{ где } x_i - \text{молярная доля } i\text{-ого компонента.})$$

При $p, T = \text{const}$ для химической реакции верно:

$$\Delta G = \sum_i (\mu_i n_i)_{\text{продукты}} - \sum_i (\mu_i n_i)_{\text{исходные}}. \quad (68)$$

Расчёт химического потенциала идеального газа:

Если у нас есть один чистый компонент, то его химический потенциал μ равен молярной энергии Гиббса $\bar{G}$:

$$\mu = \bar{G}. \quad d\mu = d\bar{G} \quad \text{Но} \quad d\bar{G} = \bar{V}dp - \bar{S}dT \quad (69)$$

(Здесь $\bar{V}$ и $\bar{S}$ – молярный объем и молярная энтропия вещества), тогда получим:

$$d\mu = \bar{V}dp - \bar{S}dT \quad (70)$$

Пусть идеальный газ находится при $T = \text{const}$, тогда

$$dT = 0 \text{ и}$$

$$d\mu = \bar{V}dp \quad (71)$$

Проинтегрируем выражение (71) от $p^0 = 1 \text{ атм}$ до любого p и, соответственно, от μ^0 до μ ; получим:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_{p^0=1 \text{ атм}}^p \bar{V}dp; \quad \mu - \mu^0 = \int_{p^0}^p \bar{V}dp. \quad (72)$$

Но для идеального газа выполняется закон Менделеева–Клапейрона, который для 1 моль газа имеет вид:

$$p\bar{V} = RT, \text{ откуда } \bar{V} = \frac{RT}{p}. \quad (73)$$

Тогда получим:

$$\mu - \mu^0 = \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (74)$$

Если $p^0 = 1 \text{ атм}$, то

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{p} \quad (75)$$

В уравнении (75) p – не само давление, а безразмерная величина, численно равная давлению, выраженному в атмосферах $(\frac{p}{p^0} = \frac{p_{\text{атм}}}{1 \text{ атм}} = \tilde{p}_i)$.

μ^0 – стандартный химический потенциал, т.е. химический потенциал при стандартном давлении $p^0 = 1 \text{ атм}$;

Если же имеется смесь газов, то для любого i -ого компонента смеси.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i \quad (76)$$

Здесь $\tilde{p}_i$ – безразмерная величина, численно равная парциальному давлению i -ого компонента смеси (т.е. той части от общего давления, которая приходится на i -ый компонент), выраженному в атмосферах ($\frac{p_{i, \text{атм}}}{p_i^0 = 1 \text{ атм}} = \tilde{p}_i$).

Так как $p_i = x_i \cdot p$, где x_i – мольная доля i -го газа в смеси, p – общее давление в системе, то

$$\mu_i = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i.$$

2.8 Активность и летучесть.

В 1901 г. Льюис для реальных газов ввел понятие *летучести* (или *фугитивности*) f . Он предложил его для того, чтобы выражение (74), справедливое для идеального газа, сохранилось бы без изменения и для реального газа.

Летучесть реального газа в данном состоянии – это та величина, которую в случае реальных газов необходимо подставлять вместо давления в соответствующие соотношения, описывающие свойства идеальных газов, чтобы они же были применимыми и для описания свойств реальных газов.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (77)$$

В формуле (77) $f_i \neq p_i$.

При $p \rightarrow 0$ реальный газ по свойствам приближается к идеальному газу, поэтому:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (78)$$

При $p \rightarrow 0$, $f = p$, т.е. газ ведет себя как идеальный.

Мерой отклонения свойств реального газа от идеального служит коэффициент

$$\text{активности } \gamma \text{ (коэффициент летучести или фугитивности)} \quad \gamma = \frac{f}{p}.$$

При $p \rightarrow 0$ $f \rightarrow p$ и $\gamma \rightarrow 1$.

$$\text{Введем понятие активности: } a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (79)$$

a_i – активность i -го компонента в смеси идеальных газов,

a_i – безразмерная величина, поскольку принимается, что $p_i^0 = 1 \text{ атм}$, тогда

$$a_i = p_i \quad (80)$$

т.е. для идеального газа его активность численно равна его давлению, выраженному в атмосферах.

$$\text{Для реального газа: } a_i = \frac{f_i}{f_i^0},$$

$f_i^0 = 1 \text{ атм}$, $a_i = f_i$ – безразмерная величина.

С учетом сказанного выше выражение для химического потенциала любого газа (в смеси) можно записать в следующее выражение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Тогда, для идеальных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i; \quad (81)$$

x_i – мольная доля i компонента в растворе. Применительно к реальным растворам вместо фугитивности применяют активность.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (82)$$

где $a_i = \gamma \cdot x_i$ и $\lim \gamma \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 0$, а γ_i (коэффициент активности) характеризует отклонение свойств реального раствора от идеального.

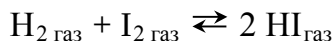
РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛЕКЦИЯ 3

Термодинамика химического равновесия. Константа химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле-Шателье. Изотерма химической реакции. Равновесие в гетерогенных реакциях. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.

3.1 Закон действующих масс. Константа химического равновесия.

Существуют реакции, протекающие в двух противоположных направлениях, которые называются обратимыми



С течением времени скорость (V) прямой реакции, которая пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, будет уменьшаться, так как уменьшаются концентрации исходных веществ (H_2 и I_2), а скорость обратной реакции, которая пропорциональна концентрации HI в квадрате, увеличивается, так как увеличивается концентрация HI . Наконец, наступит такой момент, когда $V_{\text{прямой}} = V_{\text{обратной}}$, т. е. наступает состояние химического равновесия.

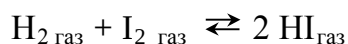
Устойчивые равновесия (в том числе и химические) характеризуются следующими общими признаками:

1. Неизменностью равновесного состояния системы при сохранении внешних условий.
2. Подвижностью равновесия
3. Динамическим характером равновесия, т.е. установлением и сохранением его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов.
4. Возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон (т.е. вводя только исходные вещества, либо только продукты реакции).
5. Минимальным значением G (или F или соответствующим экстремальным значением другой характеристической функции при иных путях проведения процесса).

Можно вывести конкретные условия равновесия, одним из которых является закон действующих масс (закон действия масс), который был выведен кинетическим способом Гульдбергом и Вааге в 1867г. (кинетический метод менее строгий, чем термодинамический).

Кинетический вывод закона действующих масс.

Рассмотрим обратимую реакцию:



Для прямой реакции при постоянной температуре скорость реакции равна:

$$V_{\text{прямой}} = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

Для обратной реакции скорость равна:

$$V_{\text{обратной}} = k_2 c_{\text{HI}}^2$$

Это математическая форма записи так называемого основного постулата химической кинетики. Здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции.

При равновесии: $V_{\text{прямой}} = V_{\text{обратной}}$, т.е

$$k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = k_2 \cdot c_{\text{HI}}^2,$$

откуда
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} \quad \text{или} \quad k_c = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}},$$

где $k_c = \frac{k_1}{k_2}$.

Здесь k_c – константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации (ее иногда называют классической константой равновесия или концентрационной константой равновесия). Это и есть математическое выражение закона действующих масс для рассмотренной реакции, который формулируется следующим образом:

отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ при данной температуре есть величина постоянная для данной реакции.

Термодинамическая константа равновесия.

Химические реакции обратимы и могут протекать как в прямом так и в обратном направлении.

В случае реальных систем равновесные концентрации заменяют на равновесные активности (a_i) и получают термодинамическую константу химического равновесия:

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = \prod_i a_i^{v_i},$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Величины v_i положительны для продуктов реакции и отрицательны для исходных веществ.

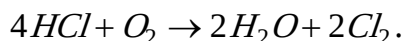
Константы химического равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления p_i или равновесные фугитивности f_i участников реакции, имеют вид:

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} = \prod_i p_i^{v_i},$$

$$K_f = \frac{f_C^{v_C} \cdot f_D^{v_D}}{f_A^{v_A} \cdot f_B^{v_B}} = \prod_i f_i^{v_i}.$$

Один из важных выводов из закона действия масс является взаимосвязь парциальных давлений (или концентраций) всех веществ, участвующих в реакции. В условиях равновесия парциальные давления (или концентрации) всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Нельзя изменить парциальное давление (или концентрации) ни одного из них, без изменения парциальных давлений (или концентраций) всех остальных веществ, участвующих в реакции, чтобы сохранилось прежнее численное значение константы равновесия при данных условиях.

Пример 3.1 Процесс получения хлора окислением хлористого водорода протекает по уравнению:



При смешении 1 моль HCl с 0,48 моль O_2 образуется 0,402 моль Cl_2 . В системе $P = 1$ атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па), $T = 659$ К. Найти значение K_p .

Решение. На образование 0,402 моль Cl_2 расходуется 0,804 моль HCl и 0,201 моль O_2 . При установлении в системе равновесия имеем:

$$n_{Cl_2} = n_{H_2O} = 0,402 \text{ моль}, \quad n_{HCl} = 1 - 0,804 = 0,196 \text{ моль}, \quad n_{O_2} = 0,48 - 0,201 = 0,279 \text{ моль},$$

$$\sum n = n_{HCl} + n_{O_2} + n_{Cl_2} + n_{H_2O} = 0,196 + 0,279 + 0,402 + 0,402 = 1,279 \text{ моль}.$$

Найдем равновесные парциальные давления участников реакции:

$$P_{H_2O} = P_{Cl_2} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{0,402}{1,279} = 31840 \text{ Па}, \quad P_{HCl} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{0,196}{1,279} = 15520 \text{ Па},$$

$$P_{O_2} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{0,279}{1,279} = 22100 \text{ Па}.$$

Рассчитаем константу равновесия реакции:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{(31840)^2 \cdot (31840)^2}{(15520)^4 \cdot (22100)^1} = 8,02 \cdot 10^{-4} (\text{Па}^{-1}) = 81,2 (\text{атм}^{-1}).$$

3.2 Условия равновесия для химической реакции.

Рассмотрим реакцию: $N_{2 \text{ газ}} + 3 H_{2 \text{ газ}} \rightleftharpoons 2 NH_{3 \text{ газ}}$ протекающую при $p, T = \text{const}$. Изменения количеств веществ в результате химической реакции связаны между собой. Пусть изменение числа молей N_2 будет $-0,2$ моль; тогда изменение чисел молей (Δn) H_2 и NH_3 , будет, соответственно: $-3 \cdot 0,2 = -0,6$ и $2 \cdot 0,2 = 0,4$ моль. Таким образом видно, что

$$\Delta n_{N_2} \neq \Delta n_{H_2} \neq \Delta n_{NH_3}$$

Но отношения $\frac{\Delta n_i}{v_i}$ будут одинаковыми для всех участников реакции.

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \frac{\Delta n_{N_2}}{-1} = \frac{\Delta n_{H_2}}{-3} = \frac{\Delta n_{NH_3}}{2} = 0,2$$

При этом принято, что $v_i > 0$ – для продуктов реакции, $v_i < 0$ – для исходных веществ.

Величина $\frac{\Delta n_i}{v_i} \equiv \xi$ называется *степенью полноты протекания реакции, химической переменной или числом пробегов реакции*.

Для любой химической реакции:

$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i v_i d\xi, \quad (1)$$

где $dn_i = v_i d\xi$ (ξ – химическая переменная).

Можно показать, что если $\mu_i = \text{const}$ (т.е. если состав системы не меняется), то после интегрирования уравнения (1) получается

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \xi$$

($v_i > 0$ – для продуктов, $v_i < 0$ – для исходных веществ).

Для одного пробега реакции, т.е. в случае, когда $\xi = 1$ (когда прореагировали вещества в количествах, равных их стехиометрическим коэффициентам: $\Delta n_i = v_i$), в условиях постоянного состава системы (в условиях бесконечно большого количества всех компонентов, когда химический потенциал $\mu_i = \text{const}$) изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \sum v_i \mu_i \quad \text{или} \\ \Delta G = \sum_{\text{прод.}} v_i \mu_i - \sum_{\text{исх. в-ва}} v_i \mu_i$$

Проанализируем последнее выражение.

1) Если $\Delta G < 0$, то

$$\sum v_i \mu_i < 0 \quad (2)$$

В этом случае реакция может протекать самопроизвольно слева направо при постоянных температуре и давлении.

2) Пусть $\Delta G > 0$, тогда

$$\sum v_i \mu_i > 0 \quad (3)$$

В этом случае реакция может протекать самопроизвольно справа налево при постоянных температуре и давлении.

3) Пусть $\Delta G = 0$, тогда

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (4)$$

Система находится в состоянии равновесия.

Условия (2–4) – условия направленности и равновесия процессов для любой химической реакции.

Стандартные условия протекания реакции.

В термодинамике под стандартными условиями понимают, что начальные активности всех компонентов a_i равны единице, т.е. все $a_i = 1$ (в случае идеальных газов это будет, когда все $p_i = 1$ атм), причем начальные количества веществ будут настолько велики (бесконечно большие), что их изменение в результате протекания 1 пробега химической реакции не скажется на изменении состава исходной смеси, т.е. на протяжении реакции активности всех компонентов останутся постоянными и равными единице.

Тогда $\mu_i = \mu_i^0$ (поскольку $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$). В результате получим:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 \quad (5)$$

($v_i > 0$ – для продуктов, $v_i < 0$ – для исходных веществ).

При равновесии будем иметь:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 = 0, \quad (6)$$

ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции, протекающей при описанных выше стандартных условиях, (причем не тогда, когда $p_{\text{общ.}} = 1$ атм, а когда p_i всех участников реакции равны 1 атм и постоянны).

3.3 Изотерма химической реакции.

Уравнение изотермы (или просто изотерма) химической реакции позволяет связать возможное направление химической реакции с исходным составом реагирующих веществ. Уравнение изотермы химической реакции легко получить, используя следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum v_i \mu_i \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln a_i, \end{aligned} \quad (7)$$

где a_i – начальная активность i -ого компонента.

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + \sum v_i RT \ln a_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln a_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (8)$$

Но $\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0$;

поэтому $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}.$

В уравнении изотермы химической реакции единицы измерения $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К}},$

$[\Delta G] = [\Delta G^0] = \text{Дж}.$

Здесь ΔG – изменение энергии Гиббса для одного пробега реакции при заданных температуре и давлении и постоянном составе системы (когда количества всех веществ взяты бесконечно большими и их начальные активности заданы равными a_i)

ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса для одного пробега той же реакции, если начальные активности равны единице.

Если задать начальные активности каждого из участников реакции равными их соответствующим равновесным активностям, то система (реакция) будет находиться в состоянии равновесия, поэтому $\Delta G = 0$, и из уравнения изотермы получим:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \prod_i a_{i, \text{равнов.}}^{\nu_i} = -RT \ln k_a \quad (9)$$

где
$$k_a = \prod_i a_{i, \text{равнов.}}^{\nu_i} \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = -RT \ln k_a + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

или
$$\Delta G = RT \left(\ln \prod_i a_i^{\nu_i} - \ln k_a \right) \quad (11)$$

(здесь $\nu_i > 0$ – для продуктов, $\nu_i < 0$ – для исходных веществ).

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_a \quad (12)$$

$$k_a = \prod_i a_{i, \text{равнов.}}^{\nu_i} = \frac{\prod_i a_{i, \text{равнов., продукты}}^{\nu_i}}{\prod_j a_{j, \text{равнов., исх. в-ва}}^{\nu_j}}$$

тогда
$$\Delta G = RT \left(\ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{\nu_i} - \ln \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{\nu_i} \right) \quad (13)$$

Для процессов, протекающих при постоянных объеме и температуре, можно получить аналогичное выражение для энергии Гельмгольца, подставив вместо a_i концентрацию c_i :

$$\Delta F = RT \left(\ln \prod_i c_i^{\nu_i} - \ln k_c \right) \quad (14)$$

где
$$k_c = \prod_i c_{i, \text{равнов.}}^{\nu_i} \quad (15)$$

По уравнению изотермы химической реакции (11) с учетом соотношения (13) можно определить направление протекания химической реакции при заданных начальных концентрациях (парциальных давлениях) участников реакции и, например, при постоянных давлении и температуре.

Рассмотрим уравнение изотермы химической реакции в виде:

$$\Delta G = RT \left(\ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{\nu_i} - \ln \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{\nu_i} \right), \quad (16)$$

Может быть три случая:

- 1) $\prod_i a_{i, \text{нач.}}^{\nu_i} < \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{\nu_i}$. Следовательно $\Delta G < 0$. В системе термодинамически возможно самопроизвольное протекание прямой реакции при указанных выше условиях.
- 2) $\prod_i a_{i, \text{нач.}}^{\nu_i} > \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{\nu_i}$. Следовательно $\Delta G > 0$. В этом случае термодинамически возможно самопроизвольное протекание обратной реакции.
- 3) $\prod_i a_{i, \text{нач.}}^{\nu_i} = \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{\nu_i}$. Следовательно $\Delta G = 0$. Данная система будет находиться в состоянии химического равновесия.

Из анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что, меняя начальные концентрации (парциальные давления) веществ, в принципе, можно менять и направление протекания реакции.

Иногда в качестве критерия приближенной оценки возможности протекания реакции используют не величину ΔG , а величину ΔG^0 , которую можно рассчитать на основании термодинамических характеристик участников реакции:

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0; \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 (T - 298); \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 \ln \frac{T}{298}. \quad (18)$$

3.4 Связь между k_p и k_c .

Если рассматривать обратимую газовую реакцию и считать газы идеальными, то выполняются следующие соотношения:

1) Закон Менделеева–Клапейрона $pV = nRT$ (или $p_i V = n_i RT$).

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT, \quad \text{где } c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (19)$$

Отсюда можно получить следующие соотношения, показывающие взаимосвязь между k_p и k_c

$$\begin{aligned}k_p &= \left(\prod_i p_i^{v_i} \right)_{\text{равнов.}}, \quad \text{но т.к. } p_i = c_i RT, \quad \text{то получим:} \\ k_p &= \prod_i (c_i RT)^{v_i} = \frac{\prod_i (c_i RT)^{v_{i, \text{прод.}}}}{\prod_j (c_j RT)^{v_{j, \text{исх. в-ва}}}} = k_c \cdot \frac{(RT)^{\sum v_{i, \text{прод.}}}}{(RT)^{\sum v_{j, \text{исх. в-ва}}}} = k_c \cdot (RT)^{\Delta v}.\end{aligned}$$

Здесь Δv – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания одного пробега данной реакции.

$$\Delta v = \sum_{\text{прод.}} v_{i, \text{газ}} - \sum_{\text{исх. в-ва}} v_{j, \text{газ}} \quad (20)$$

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta v}. \quad (21)$$

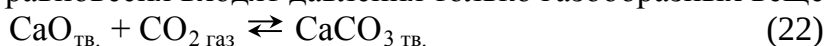
Если парциальные давления компонентов выражены в атмосферах, а концентрации в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$, то в соотношение, (21) связывающее k_p и k_c , вместо R следует ставить величину R

$$= 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

k_p не зависит от давления и концентрации, k_c не зависит от концентрации и от давления.

3.5 Равновесие в гетерогенных реакциях.

До сих пор речь шла о гомогенных реакциях (протекающих в одной фазе). Рассмотрим гетерогенные реакции, в которых не все вещества находятся в газообразном состоянии. В случае гетерогенных систем, в которых жидкие или твёрдые вещества не образуют растворов друг с другом и с газообразными веществами, химические потенциалы этих конденсированных веществ при постоянной температуре будут постоянными, также как и давление насыщенных паров над каждым из таких веществ в смеси. Поэтому в выражения для констант равновесия входят давления только газообразных веществ.



$$k_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}$$

В случае, если в гетерогенной реакции принимают участие растворы, в выражения для констант равновесия будут входить активности (концентрации) этих веществ.

3.6 Принцип Ле-Шателье.

Как отмечалось ранее, химические равновесия являются динамичными и подвижными. При изменении внешних условий может происходить сдвиг равновесия в сторону образования либо продуктов реакции, либо исходных веществ. Впервые принцип смещения равновесия сформулировал А. Ле-Шателье.

Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону того процесса, который уменьшает это воздействие.

Теоретически этот принцип был выдвинут Ф. Брауном и теперь известен, как принцип Ле-Шателье – Брауна.

Обычно в качестве внешних факторов, влияющих на состояние равновесия, рассматривают влияние температуры, давления и изменения концентрации реагирующих веществ. Например, с повышением температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, протекающей с поглощением теплоты. Уменьшение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, протекающей с увеличением числа молей газообразных веществ.

Пример 3.2 Рассмотрим реакцию



1. Увеличим температуру: так как реакция экзотермическая, т. е. идёт с выделением тепла, равновесие смещается в сторону исходных веществ (обратная реакция идёт с поглощением тепла).
2. Увеличим давление: так как прямая реакция идёт с уменьшением числа молей газообразных веществ (т.е. объем уменьшается), то равновесие смещается в сторону продуктов реакции.

3.7 Влияние температуры на константу химического равновесия.

Уравнение изобары Вант-Гоффа.

Количественно влияние температуры на константу равновесия выражается с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа ($p = \text{const}$) или уравнения изохоры Вант-Гоффа ($V = \text{const}$). Для вывода уравнения изобары Вант-Гоффа из уравнения

$$\Delta G = RT \ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - RT \ln k_a \quad (23)$$

найдем частную производную от ΔG по T при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - R \ln k_a - RT \left(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

Это получено, исходя из того, что начальная активность веществ не зависит от температуры, тогда:

$$(\ln \prod_i a_{i,нач.}^{v_i} = \text{const}) \text{ то } \left[\frac{\partial \left(\ln \prod_i a_{i,нач.}^{v_i} \right)}{\partial T} \right]_p = 0. \quad (25)$$

Подставляем в уравнение Гиббса-Гемгольца $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$

значения ΔG и $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ из (23) и (25) соответственно

После преобразований имеем:

$$RT \ln \prod_i a_{i,нач.}^{v_i} - RT \ln k_a = \Delta H + RT \ln \prod_i a_{i,нач.}^{v_i} - RT \ln k_a - RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T} \right)_p. \quad (26)$$

После преобразований имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (27)$$

Здесь ΔH – тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$.

Уравнение (27) – это уравнение изобары Вант-Гоффа в дифференциальной форме. Это уравнение показывает, как константа равновесия k_a зависит от температуры.

Аналогичным способом, рассматривая ΔF вместо ΔG в соответствующих уравнениях типа (23) и (24), можно получить выражение для уравнения изохоры Вант-Гоффа в дифференциальной форме.

$$\left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Здесь ΔU – изменение внутренней энергии (т.е. тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$).

Если рассматривать газофазную реакцию, то для идеальных газов можно записать $a_i = p_i$ и тогда

$$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (28)$$

Рассмотрим случай, когда реакция проводится в стандартном состоянии при $p = 1$ атм, тогда уравнение (28) примет следующий вид:

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (29)$$

Рассмотрим, как изменяется k_p с изменением температуры. Проанализируем соотношение (29) (здесь ΔH^0 – тепловой эффект соответствующей химической реакции в стандартном состоянии).

Возможны три случая.

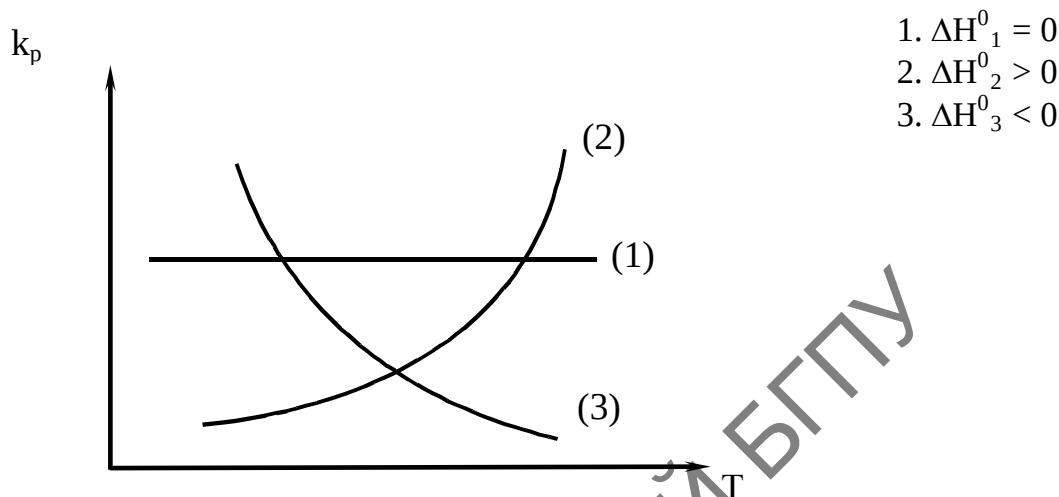
1) $\Delta H^0 > 0$ – эндотермическая реакция, протекающая с поглощением теплоты. Так как $R > 0$; $T^2 > 0$, тогда, $\frac{d \ln k_p}{dT} > 0$. Известно, что если производная функции (y) $y' > 0$, то y – возрастающая функция (т.е. с возрастанием аргумента ее значение увеличивается, а с уменьшением – уменьшается), тогда при увеличении температуры ($dT > 0$) величина $\ln k_p$, а следовательно, и k_p , возрастает, а при уменьшении температуры k_p уменьшается.

2) $\Delta H^0 < 0$ – экзотермическая реакция, протекающая с выделением теплоты.

$\frac{\Delta H^0}{RT^2} < 0$; тогда $\frac{d \ln k_p}{dT} < 0$, следовательно, функция $\ln k_p$ убывающая, то есть с ростом аргумента -температуры величина $\ln k_p$ а, значит, и k_p , уменьшается.

3) $\Delta H^0 = 0$; $\frac{d \ln k_p}{dT} = 0$. Функция $\ln k_p$ (а также и k_p) не зависит от температуры, то есть k_p – постоянная при $T \neq \text{const}$.

Зависимость k_p (или k_p) от температуры может иметь следующий вид:



Для получения интегральной формы уравнения изобары Вант-Гоффа нужно соответствующую дифференциальную форму проинтегрировать, для чего в уравнении (29) разделим переменные:

$$d \ln k_p = \frac{\Delta H^0 dT}{RT^2}. \quad (30)$$

Вычислим неопределенный интеграл:

$$\int d \ln k_p = \int \frac{\Delta H^0 dT}{RT^2}. \quad (31)$$

Если ΔH^0 не зависит от температуры, то

$$\ln k_p = A - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (32)$$

(где A – некоторая константа).

Возьмем теперь определенный интеграл:

$$\int_{k_{p,(T_1)}}^{k_{p,(T_2)}} d \ln k_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0 dT}{RT^2} \quad (33)$$

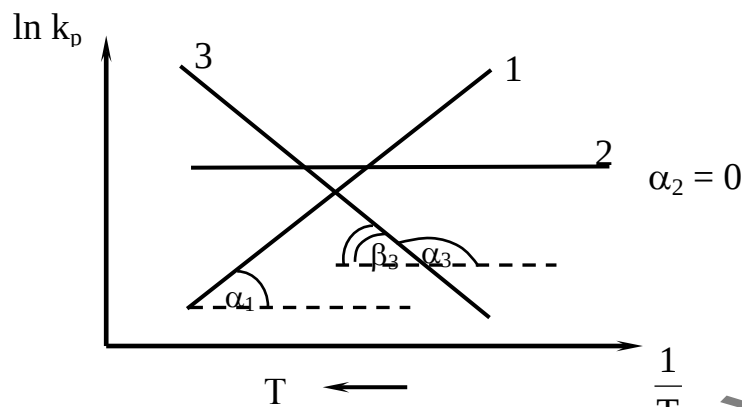
$$\ln \frac{k_{p,(T_2)}}{k_{p,(T_1)}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{или}$$

$$\ln \frac{k_{p,(T_2)}}{k_{p,(T_1)}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (34)$$

Таким образом, зная значения константы равновесия ($k_{p,(T_1)}$ и $k_{p,(T_2)}$) при двух температурах (T_1 и T_2), можно рассчитать величину теплового эффекта реакции ΔH^0

или же, зная величину ΔH^0 и значение константы равновесия при какой-либо температуре T_1 , можно определить k_p при другой температуре T_2 .

Из уравнения (32) видно, что, зная зависимость k_p от T , можно графически определить величину теплового эффекта химической реакции. Надо провести линеаризацию соответствующего уравнения (т.е. осуществить выбор соответствующих координат, чтобы получить прямую линию: $y = \ln k_p$; $x = \frac{1}{T}$).



- 1) $\Delta H_1^0 < 0$ (с ростом T величина $\ln k_p$ убывает);
- 2) $\Delta H_2^0 = 0$;
- 3) $\Delta H_3^0 > 0$ (с ростом T величина $\ln k_p$ возрастает).

Из графика можно рассчитать величину теплового эффекта реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\frac{\Delta H_1^0}{R} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \alpha_3 = -\operatorname{tg} \beta_3 = -\frac{\Delta H_3^0}{R}.$$

ЛЕКЦИЯ 4

Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.

4.1 Фазовые равновесия.

Системы бывают гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). *Гомогенная система* состоит из одной фазы, а *гетерогенная* – из нескольких фаз

Фаза – совокупность всех гомогенных (однородных) частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Составляющие вещества системы(s) – это все те химические вещества, которые могут быть выделены из данной системы, могут существовать вне ее длительное время и из которых затем можно составить данную систему.

Пример 4.1. Раствор NaCl в воде. Здесь два составляющих вещества: NaCl и вода, хотя присутствуют и ионы Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- .

Независимые компоненты (k) – это те вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии.

Число независимых компонентов k – это наименьшее количество составляющих веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы.

Число независимых компонентов k не всегда совпадает с числом составляющих веществ s :

$$k = s - q,$$

где q – число уравнений связи, которые могут связывать между собой концентрации каких-либо веществ в равновесной системе.

Пример 4.2. Смесь трех газов (HI , I_2 , H_2), находящаяся в равновесии. Это – гомогенная однофазная система. Здесь есть три составляющих вещества – HI , I_2 , H_2 . В системе возможна следующая реакция:



При равновесии между концентрациями (или парциальными давлениями) веществ выполняется следующее соотношение (уравнение связи):

$$K_c = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}} \quad (\text{или} \quad K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}})$$

Т.е., зная концентрации двух любых веществ, можно найти концентрацию третьего вещества. Поэтому в системе будет только два независимых компонента: $k = s - q = 3 - 1 = 2$.

В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и ее составом (например, молярной долей каждого компонента $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$). При этом

давление и температура являются *внешними параметрами*.

Диаграмма состояния *гетерогенной системы* – это графическое выражение связи между p , T и составом отдельных фаз равновесной системы.

На диаграммах состояния различают фазовые и фигуративные точки. *Фазовой точкой* называется точка на диаграмме состояния, изображающая состояние равновесной фазы, т.е. давление, температуру и состав.

Фигуративная точка системы – это точка на диаграмме состояния, которая выражает p , T и состав всей системы в целом (а не состав отдельной фазы!).

4.2 Правило фаз Гиббса.

Пусть имеется система, состоящая из трех фаз (I), (II), (III). Тогда условия равновесия можно записать следующим образом:

- 1) $p^{(1)} = p^{(11)} = p^{(111)}$ – условие механического равновесия,
- 2) $T^{(1)} = T^{(11)} = T^{(111)}$ – условие термического равновесия,
- $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(11)} = \mu_i^{(111)}$ – условие химического равновесия.

Из анализа этих условий и было получено *правило фаз Гиббса*, которое обычно формулируют следующим образом:

Число степеней свободы (f) равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура (T) и давление (p), равно числу независимых компонентов системы (k) минус число фаз (Φ) плюс 2.

Математически правило фаз Гиббса записывается так: $f = k - \Phi + 2$.

Число степеней свободы – это число независимых переменных, которые можно изменять произвольно в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз остались прежними.

Число степеней свободы характеризует *вариантность системы*, которая в зависимости от величины f может быть следующей:

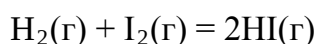
- 1) нонвариантная система (безвариантная, $f = 0$),
- 2) моновариантная система (одновариантная, $f = 1$),
- 3) бивариантная система (двухвариантная, $f = 2$) и т.д.

На практике часто рассматривают влияние только одного переменного внешнего параметра на систему (т.е. берут или постоянное давление (тогда $T \neq \text{const}$), или постоянную температуру (тогда $p \neq \text{const}$)). В этом случае $n=1$ и правило фаз Гиббса имеет вид: $f = k - \Phi + 1$. (единица относится к переменному внешнему параметру).

Пример 4.3 Определить число компонентов в системах:

- а) $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$,
- б) $\text{CaCO}_3(\text{тв}) = \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

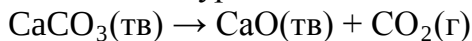
Решение. а) В этой системе имеется одно уравнение, связывающее концентрации составляющих частей:



$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}},$$

следовательно, число компонентов в этой системе равно: $K = 3 - 1 = 2$.

б) В этой системе также имеется только одно уравнение:



$$K_p = p_{\text{CO}_2},$$

следовательно, система будет двухкомпонентной, поскольку

$$K = 3 - 1 = 2.$$

4.3 Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Ограничимся рассмотрением фазовых переходов первого рода, для которых характерно равенство изобарно-изотермических потенциалов двух фаз и скачкообразное изменение энтропии S и объема V .

Будем рассматривать равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы ($k = 1$). Это могут быть следующие процессы:

- а) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{ж}}$ – это процесс плавления (обратный процесс – кристаллизация);

- б) $A_{\text{ж}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ – процесс испарения (обратный процесс – конденсация);
 в) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ – процесс сублимации (возгонки), (обратный процесс – десублимация или конденсация);
 г) $A_{\text{тв},\alpha} \rightleftharpoons A_{\text{тв},\beta}$ – переход твердого тела из одной полиморфной (аллотропной) модификации в другую.

Для равновесия двух фаз (1) и (2) чистого вещества должны выполняться следующие условия:

$$p^{(1)} = p^{(2)}; \quad (1)$$

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad (2)$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}; \quad (3)$$

Из соотношения (3) получим, что $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ (4)

Но для чистого вещества химический потенциал μ есть ни что иное, как *молярная энергия Гиббса*: $\mu = \bar{G}$.

Поэтому $d\mu = d\bar{G}$.

Но $d\bar{G} = \bar{V}dp - \bar{S}dT$.

Для двух фаз (1) и (2) соотношение (4) примет вид:

$$\bar{V}^{(1)}dp - \bar{S}^{(1)}dT = \bar{V}^{(2)}dp - \bar{S}^{(2)}dT \quad (5)$$

Перегруппируем члены:

$$(\bar{S}^{(2)} - \bar{S}^{(1)})dT = (\bar{V}^{(2)} - \bar{V}^{(1)})dp, \quad \text{откуда}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{(2)} - \bar{S}^{(1)}}{\bar{V}^{(2)} - \bar{V}^{(1)}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}$$

Таким образом, получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (6)$$

Соотношения (6) – это одна из форм записи уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

Здесь $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ – молярная энтропия фазового перехода (т.е. разность молярных энтропий вещества в двух фазах);

$\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – разность молярных объемов вещества в двух фазах.

Если рассматривать *обратимые изотермические* фазовые переходы, то для них

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}.$$

Тогда уравнения (6) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (7)$$

Соотношение (7) – это тоже уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Здесь T – температура фазового перехода, $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – молярная теплота (энтальпия)

фазового перехода. Величину $\frac{dp}{dT}$ часто называют *температурным коэффициентом*

давления насыщенного пара. Величина $\frac{dp}{dT}$ является угловым коэффициентом соответствующих кривых $p = p(T)$ (сублимации, испарения, плавления и полиморфных превращений).

Рассмотрим вначале равновесия с участием пара.

а) твердое вещество $\rightleftharpoons$ пар – возгонка (сублимация);

б) жидкость $\rightleftharpoons$ пар – испарение (конденсация).

Если рассматривать равновесия в области температур, далеких от критической, то можно записать:

$$\Delta V_{\text{возг}} = \bar{V}_{\text{пар}} - \bar{V}_{\text{тв}} \approx \bar{V}_{\text{пар}};$$

$$\Delta V_{\text{исп}} = \bar{V}_{\text{пар}} - \bar{V}_{\text{жид}} \approx \bar{V}_{\text{пар}},$$

поскольку объемом конденсированной фазы по сравнению с объемом пара можно пренебречь. Считая, что пар подчиняется законам идеальных газов для 1 моль газа имеем:

$$p\bar{V} = RT \quad \text{и} \quad \bar{V} = \frac{RT}{p},$$

тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \cdot \frac{RT}{p}}$$

$$\text{откуда следует, что } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} \quad (8)$$

Соотношение (8) – дифференциальная форма уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов возгонки или испарения.

Так как $\Delta H_{\text{возг}} > 0$ и $\Delta H_{\text{исп}} > 0$, то $\ln p$ (а, значит, и p) – возрастающая функция, т.е. давление насыщенного пара над веществом увеличивается при увеличении температуры.

Разделим переменные в соотношении (8). Считаем, что в узком температурном интервале $\Delta H_{\text{ф.п.}} = \text{const}$.

1) Возьмем неопределенный интеграл:

$$\int d \ln p = \int \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} dT$$

Отсюда:

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} \quad \text{или} \quad \ln p = A - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} \quad (9)$$

Уравнение прямой в координатах $\ln p - 1/T$.

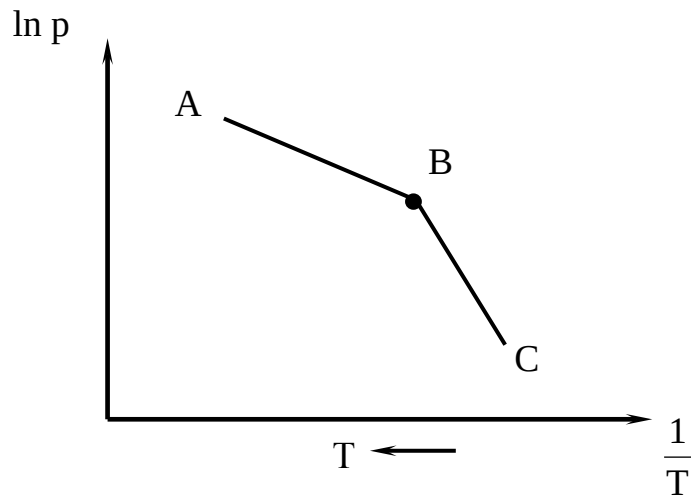
$$\Delta H_{\text{возг}} > \Delta H_{\text{испар}},$$

Поэтому кривая возгонки $p = p(T)$ должна идти круче, чем кривая испарения. Если на одном графике изобразить зависимости в координатах $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, то будет наблюдаться следующая картина:

Линия АВ – соответствует процессу испарения, а линия ВС – процессу возгонки.

2) Возьмем определенный интеграл:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10)$$



Рассмотрим теперь процесс плавления:

Воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса в виде:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V_{\text{плавл.}}}{\Delta H_{\text{плавл.}}} \quad (11)$$

Здесь T – температура плавления;

$\Delta V_{\text{плавл.}} = \bar{V}_{\text{жид}} - \bar{V}_{\text{тв}}$; $\Delta H_{\text{плавл.}}$ – молярная теплота плавления.

Знак производной $\frac{dT}{dp}$ зависит от знака $\Delta V_{\text{плавл.}}$. Обычно $\bar{V}_{\text{жид}} > \bar{V}_{\text{тв}}$, поэтому

$\Delta V_{\text{плавл.}} > 0$. Есть несколько исключений (например, вода, висмут, галлий для которых $\Delta V_{\text{плавл.}} < 0$).

Температура фазового перехода между конденсированными фазами слабо зависит от давления p , поэтому соотношение (11) можно переписать в виде:

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \Delta V_{\text{плавл.}}}{\Delta H_{\text{плавл.}}}$$

Пример 4.4 Как изменится температура плавления льда с изменением внешнего давления, если $\Delta_{\text{пл}} H = 79,7$ кал/г при $t = 0$ °С, а удельные объемы воды и льда при этой температуре равны соответственно: $V_{\text{ж}} = 1,0001$ см³/г и $V_{\text{лед}} = 1,0908$ см³/г.

Решение. Воспользуемся уравнением Клаузиуса – Клапейрона в виде (4.16)

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{T \cdot (V_{\text{жс}} - V_{\text{лед}})} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{[(4,184 \cdot 79,7) \cdot 18,015] \text{ Дж / моль}}{273,15 \text{ К} \cdot [(1,0001 - 1,0908) \cdot 10^{-6} \cdot 18,015] \text{ м}^3 / \text{моль}} = \\ &= -13459890 \text{ Па / К} = -132,8 \text{ атм / К}, \\ \frac{dT}{dp} &= -\frac{1}{132,8} = -0,0075 \text{ К / атм}. \end{aligned}$$

Пример 4.5 Как изменится температура кипения воды с ростом давления, если при температуре $t = 100$ °С $\Delta_{\text{исп}} H = 539,7$ кал/г, $V_{\text{пар}} = 1651$ см³/г, $V_{\text{ж}} = 1$ см³/г.

Решение.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T \cdot (V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}})},$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{[4,184 \cdot 539,7] \text{ Дж/г}}{373,15 \text{ К} \cdot [(1651-1) \cdot 10^{-6}] \text{ м}^3/\text{г}} = 3668 \text{ Па/К} = 0,0362 \text{ атм/К},$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{0,0362} = 27,6 \text{ К/атм}.$$

В отличие от температуры плавления, температура кипения очень сильно зависит от давления, что связано с большой величиной ΔV , которой сопровождаются процессы испарения и сублимации.

Пример 4.6 Давление пара жидкости при 10 °С и 20 °С равно, соответственно, 75000 и 107390 Па. Определить молярную теплоту испарения вещества.

Решение. Воспользуемся уравнением в виде Клаузиуса – Клапейрона:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где

$$p_1 = 75000 \text{ Па}, p_2 = 107390 \text{ Па},$$

$$T_1 = 273,15 + 10 = 283,15 \text{ К}, T_2 = 273,15 + 20 = 293,15 \text{ К}, R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Тогда

$$\ln \frac{107390}{75000} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{8,314} \left(\frac{1}{283,15} - \frac{1}{293,15} \right),$$

$$\Delta_{\text{исп}} H = 24720 \text{ Дж/моль}.$$

Пример 4.6. Определить изменение энтропии при равновесном переходе 2 кг жидкой воды в пар при $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па. Удельная теплота испарения воды равна $\Delta_{\text{исп}} H = 2260,98$ кДж/кг.

Решение. Жидкая вода и пар при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па находятся в равновесии при температуре 373,15 К. Тогда

$$\Delta_{\text{исп}} S = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{кип}}} = \frac{[2 \cdot 2260,98 \cdot 10^3] \text{ Дж/кг}}{373,15 \text{ К}} = 12118 \text{ Дж/(К} \cdot \text{кг)}$$

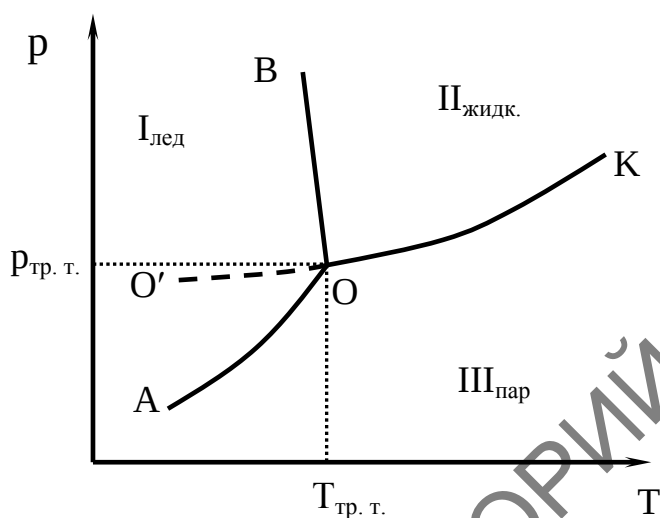
4.4 Диаграммы состояния однокомпонентных систем.

В однокомпонентной системе число независимых компонентов $k = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид:

$$f = k - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Все фазы состоят из одного и того же вещества (т.е. имеют одинаковый состав) в различных агрегатных состояниях (газ, жидкость, твердое) или в различных кристаллических модификациях. Поскольку состав фаз не влияет на состояние однокомпонентной системы, поэтому только два параметра (p и T) определяют ее термодинамические свойства.

Рассмотрим диаграмму состояния воды



На диаграмме состояния видны три области (I, II, III), три линии (точнее – четыре, одна линия – пунктирная) и две точки O и K.

Области I, II, III – однофазные области, в которых находится по одной фазе воды.

I – область существования твердой воды (льда)

II – область существования жидкой воды;

III – область существования газообразной воды (пара)

В этих областях число фаз $\Phi = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид $f = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2$, т.е. в этих областях система – двухвариантная, и можно одновременно и независимо в некоторых пределах менять давление и температуру. Это не вызовет изменения числа и вида фаз (система будет оставаться в пределах все той же однофазной области).

Кривая AO – это кривая зависимости давления насыщенного пара над льдом от температуры. Ее называют кривой возгонки (сублимации). Кривая OK, – это кривая зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры, т.е. это кривая испарения. Кривая OB – это кривая зависимости температуры замерзания воды (плавления льда) от внешнего давления, т.е. это кривая плавления.

Для воды кривая OB имеет отрицательный наклон $\frac{dp}{dT} < 0$, поскольку $\Delta V_{\text{плавл.}} < 0$.

Пунктирная кривая O'O – кривая зависимости давления насыщенного пара над переохлажденной водой.

На кривых AO, OK и OB находятся в равновесии по две соответствующие фазы, $\Phi = 2$. Тогда число степеней свободы $f = 3 - 2 = 1$, т.е. система моновариантная, поэтому на этих кривых возможно произвольно (независимо) в некоторых пределах менять или только давление, или только температуру. При этом необходимо в зависимости от изменения

первой переменной изменить и другую переменную чтобы оставаться на соответствующей линии ОК, ОВ или АО.

Точка О выражает условия равновесия между паром, льдом и жидкой водой. Это – *тройная точка воды*, в ней в равновесии одновременно находятся три фазы. В точке О число фаз $\Phi = 3$ и $f = 3 - 3 = 0$, т.е. система является невариантной или безвариантной. В тройной точке мы не можем изменить ни одного из параметров без изменения (уменьшения) числа фаз в системе. Тройная точка воды есть величина постоянная, тройной точке воды соответствуют следующие параметры: $T_{\text{тр.т.}} = 273,16 \text{ К}$ ($\approx 0,01^\circ\text{C}$) и $p_{\text{тр.т.}} = 610,48 \text{ Па}$ ($\approx 4,579 \text{ мм рт.ст.}$).

Точка К называется *критической*. Она изображает состояние системы, в которой исчезают различия между жидкостью и паром, и их свойства становятся тождественными.

Энантотропные и монокотропные превращения.

Если при температуре перехода превращение одной твердой модификации в другую может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, такой переход называется *энантиотропным*.

Гораздо реже встречаются системы, где самопроизвольные превращения при любых условиях идут только в одном направлении (односторонние). Превращения такого типа называются *монокотропными*.

ЛЕКЦИЯ 5

Растворы, их общая характеристика, способы выражения состава растворов. Растворимость твердых веществ и газов в жидкостях. Идеальные растворы, законы Вант-Гоффа, Рауля и Генри. Криоскопия и эбулиоскопия. Диаграммы состояния раствор — пар для бинарных систем. Законы Коновалова, азеотропные смеси. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости. Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова.

5.1 Растворы, их общая характеристика.

Раствором можно назвать гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, состав которой в определенных пределах может непрерывно изменяться.

Компонент – составная часть раствора, которая может быть выделена из раствора в индивидуальном виде, т. е. в виде чистого вещества.

Растворы классифицируют:

- 1) по степени дисперсности:
 - истинные (молекулярные или атомные смеси компонентов);
 - коллоидные (микрогетерогенные);
 - тонкие механические взвеси (суспензии и эмульсии).
- 2) по агрегатному состоянию:
 - газовые;
 - жидкие;
 - твердые.
- 3) с термодинамических позиций:
 - идеальные;
 - предельно разбавленные ($C_2 \rightarrow 0$);
 - реальные.

Физическая химия изучает термодинамические и другие свойства растворов. Коллоидные растворы и тонкие механические взвеси являются предметом исследования коллоидной химии. Мы будем подробно рассматривать только жидкие растворы.

В жидких растворах обычно различают *растворитель* и *растворенное вещество*, хотя с термодинамической точки зрения эти составляющие раствора равноценны. Свойства растворителя обычно обозначаются индексом (1), а свойства растворенных веществ – индексами (2), (3) и т. д.

Растворителем считают то вещество, которое имеется в растворе в большем количестве. *Растворенные вещества* – остальные компоненты, присутствующие в растворе в меньших количествах.

Существуют различные способы выражения концентраций компонентов.

1) *молярная (мольная) доля* $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ – безразмерная величина; (1)

или $x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$.

Здесь n_i – количество i -ого компонента (моль).

При этом $\sum x_i = 1$ или $\sum x_i = 100\%$.

2) *молярность*, т.е. количество i -ого компонента в молях, содержащееся в 1 литре раствора.

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (2)$$

V – объем раствора в литрах, $[c_i]$ = моль/л.

3) *массовая доля* (W) или *массовое содержание* данного компонента, выраженное в %

$$W = \frac{M_i}{\sum M_i}, \quad \text{или} \quad W(\%) = \frac{M_i}{\sum M_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

Здесь M_i – масса i -ого компонента.

4) *объемная доля* φ_i или $\varphi_i(\%)$

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}, \quad \text{или} \quad \varphi_i(\%) = \frac{V_i}{V} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где V_i – объем i -ого компонента, V – объем всей системы.

5) *моляльность* (m_i) или *моляльная концентрация* – количество i -ого компонента в молях, приходящееся на 1000 г растворителя.

$$m_i = \frac{\frac{n_i}{M}}{\frac{1000}{M}} = \frac{n_i \cdot 1000}{M}, \quad \text{моль/1000 г растворителя}, \quad (5)$$

где n_i – число молей i -ого компонента, M – масса растворителя в граммах.

Уравнение Гиббса-Дюгема.

Известно, что в химической термодинамике одной из важнейших величин является химический потенциал (парциальная молярная энергия Гиббса), определяемая по уравнению:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i = \mu_i.$$

При постоянных p и T справедливо:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

С другой стороны, суммарная энергия Гиббса системы равна

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (7)$$

Продифференцируем уравнение (7):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i. \quad (8)$$

Сравнивая (6) и (8), получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (9)$$

вводим молярную долю разделив все слагаемые суммы на $\sum n_i$

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (10)$$

Уравнение (9) получило название уравнение Гиббса-Дюгема и широко используется в термодинамике растворов.

5.2 Закон Рауля

Изменение термодинамических функций при образовании растворов.

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях с образованием истинных растворов можно мысленно разбить на три стадии:

- 1) ориентация полярных частиц (молекул) растворителя вокруг частиц растворяемого вещества ($\Delta H_1 > 0$);
- 2) разрушение кристаллической решётки ($\Delta H_2 > 0$);
- 3) сольватация частиц растворенного вещества в растворе ($\Delta H_3 < 0$).

Суммарный тепловой эффект образования раствора равен:

$$\Delta_{\text{раств.}} H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0.$$

Образование растворов при смешении двух (и более) жидкостей или растворении газа (газов) в жидкости также сопровождается тепловыми эффектами, связанными с ослаблением связей между частицами растворителя и появлением новых связей между частицами растворителя и растворенных веществ.

Образование любого раствора — процесс самопроизвольный и всегда сопровождается увеличением энтропии: $\Delta_{\text{раств}} S = \Delta_{\text{mix}} S > 0$, при проведении его в условиях постоянной температуры и давления энергия Гиббса должна уменьшаться (т.е. $\Delta G < 0$).

Идеальные растворы образуются лишь в том случае, если вещества, образующие раствор, очень близки по своим свойствам (например, два изотопа или два соседних гомолога). На практике в большинстве случаев при смешении жидких компонентов образуются реальные растворы. В идеальном растворе, состоящем из двух жидких компонентов А и В, все типы взаимодействия ($F_{A-A}=F_{B-B}=F_{A-B}$) - равноценны. При образовании идеального раствора из отдельных компонентов:

1) тепловой эффект смешения равен 0 (теплота не выдел. и не погл.), т.е. $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$;

2) объем системы не изменяется, т.е. $\Delta V_{\text{смеш.}} = 0$;

3) изменение энтропии при образовании идеального раствора совпадает (равно) с изменением энтропии при смешении идеальных газов (для 1 моль смеси $\Delta S_{\text{смеш.}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$).

Здесь x_A и x_B — молярные доли компонентов А и В, соответственно. При этом идеальные растворы образуются самопроизвольно за счет увеличения энтропии ($\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$), поскольку $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$. Кроме того, идеальные растворы подчиняются закону Рауля ($p_i = p_{0,i} x_i$) для всех компонентов при всех температурах и концентрациях.

Реальные (неидеальные) растворы не подчиняются закону Рауля. Это бывает, когда силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов, из которых образуется раствор, не равны силам взаимодействия между разнородными молекулами компонентов в растворе. ($F_{A-A} \neq F_{B-B} \neq F_{A-B}$). При этом многие реальные растворы образуются с выделением или с поглощением теплоты (т.е. $\Delta H_{\text{смеш.}} \neq 0$), с изменением объема (т.е. $\Delta V_{\text{смеш.}} \neq 0$), а изменение энтропии при их образовании не всегда соответствует соотношению $\Delta S_{\text{смеш.}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.

Закон Рауля. Рассмотрим двухкомпонентную систему А–В, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и при любых соотношениях образуют идеальный раствор. При нагревании таких растворов в пар переходят оба компонента, поэтому пар состоит из двух веществ. Общее давление насыщенного пара над раствором равно $p_{\text{общ}} = p_A + p_B$, где p_A и p_B — парциальные давления компонентов А и В соответственно. При этом молярные доли компонентов в паре (y_A, y_B), в соответствии с законом Дальтона, будут равны: $y_A = \frac{p_A}{p_{\text{общ}}}$; $y_B = \frac{p_B}{p_{\text{общ}}}$.

x_A, x_B — молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе (растворе);

В 1887 г. Рауль экспериментально установил, что *при любой заданной температуре парциальное давление насыщенного пара любого компонента над жидким идеальным раствором прямо пропорционально его молярной доле в растворе.*

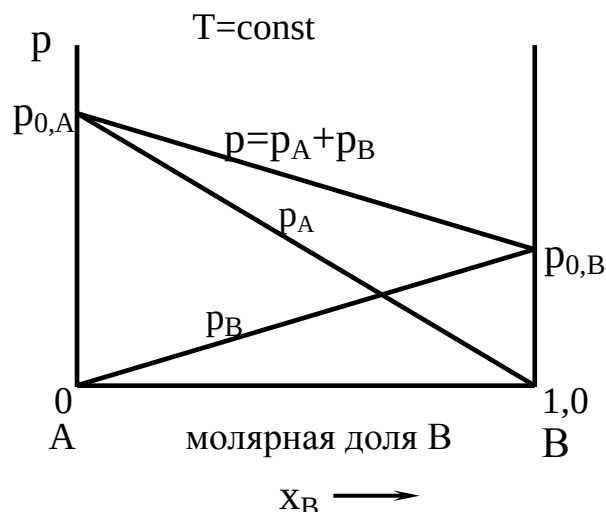
Это и есть закон Рауля, математически его можно записать в виде:

$$p_A = p_{0,A} x_A; \quad p_B = p_{0,B} x_B, \quad \text{где} \quad (11)$$

$p_{0,A}, p_{0,B}$ — давление насыщ. пара над чистыми жидкими компонентами А и В при данной темп.

В общем виде математическое выражение закона Рауля можно записать следующим образом: $p_i = p_{0,i} x_i$.

Изобразим графически данные зависимости (это будут уравнения прямых линий):



Реальные (неидеальные) растворы не подчиняются законам идеальных растворов Рауля в форме $p_i = p_{0i} \cdot x_i$. Отношение p_i / p_{0i} для реальных растворов равно уже не молярной доле, а некоторой функции от температуры и состава раствора: $a_i = f(T, x_i)$, которую Дж. Льюис назвал *термодинамической активностью* i -ого компонента в растворе. В связи с этим для реальных растворов будут иметь место два равенства:

$$p_i / p_{0i} = a_i, \quad (12)$$

если пар подчиняется законам идеальных газов и $f_i / f_{0i} = a_i$ если пар подчиняется законам реальных газов. Активность связана с молярной долей компонента через коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

Величина коэффициента активности указывает на степень отклонения реальных растворов от идеальности (законов идеальных растворов).

Если давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором того же состава ($\gamma_i > 1$), то отклонения от идеальности называются *положительными*.

При этом, силы взаимодействия (F) между однородными молекулами компонентов раствора больше сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов раствора (т.е. $F_{A-A} > F_{A-B}$ или $F_{B-B} > F_{A-B}$), и переход компонентов в пар будет энергетически более выгодным. Растворы с положительным отклонением от закона Рауля образуются обычно с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и увеличением объема ($\Delta V > 0$).

Если давление насыщенного пара над реальным раствором меньше, чем над идеальным раствором того же состава ($\gamma_i < 1$), то отклонения от идеальности называются *отрицательными*.

При этом силы взаимодействия (F) между однородными молекулами компонентов раствора меньше сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов раствора (т.е. $F_{A-A} < F_{A-B}$ или $F_{B-B} < F_{A-B}$), то переход компонентов в пар будет энергетически менее выгодным. Такие растворы обычно образуются с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V < 0$).

Графически положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля для двухкомпонентных систем обычно изображаются следующим образом:

Положительные отклонения.

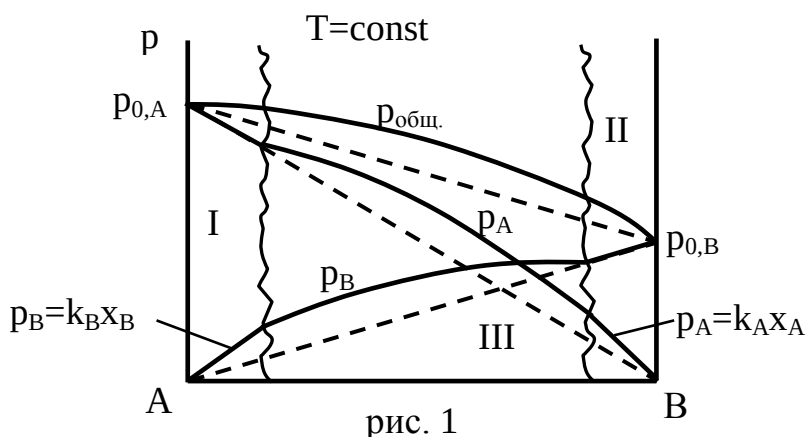


рис. 1

Пунктирная линия – для идеального раствора.

Отрицательные отклонения.

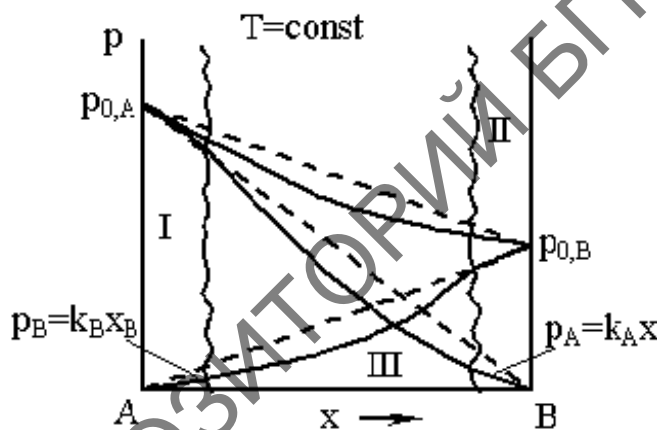


рис. 2

Рассмотрим три области: I, II, III.

Область I – это разбавленный раствор компонента В в А (здесь А – растворитель). В области I давление насыщенного пара растворителя (компонента А) подчиняется закону Рауля (сплошная линия совпадает с пунктирной), а для растворенного вещества В – не подчиняется закону Рауля.

Область II – здесь растворителем является компонент В, а компонент А является растворенным веществом. В этой области давление насыщенного пара компонента В подчиняется закону Рауля, а компонента А – не подчиняется.

Области I и II – это области предельно разбавленных растворов.

Закон Генри.

Предельно разбавленными называются такие растворы, в которых молярная доля растворенного вещества $x_2 < 0,005$ и, следовательно, молярная доля растворителя x_1 близка к единице.

Поведение растворенного вещества в предельно разбавленном растворе не подчиняется законам идеальных растворов. Давление насыщенного пара растворенного вещества линейно зависит от его концентрации, но прямая линия не совпадает с линией, соответствующей закону Рауля. Давление пара растворенного вещества подчиняется

закону Генри: для предельно разбавленных растворов парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества пропорционально его молярной доле:

$$p_i = k_i \cdot x_i, \quad (13)$$

где x_i – молярная доля i -го растворенного вещества; k_i – константа с размерностью давления, называемая *коэффициентом (константой) Генри*.

Заметим, что в области I (рис. 1,2) для компонента В закон Рауля не соблюдается, зато здесь наблюдается прямолинейная зависимость между p_B и x_B , т.е. выполняется закон Генри:

$p_B = k_B x_B$, причем $k_B \neq p_{0,B}$. Аналогично для области II закон Генри выполняется для компонента А: $p_A = k_A x_A$.

Таким образом, в предельно разбавленных реальных растворах растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество – закону Генри.

5.3 Диаграммы состояния жидкость-пар для бинарных систем

Обычно для описания состояния растворов используют диаграммы $T_{\text{кип}} - x$ (температура кипения – состав) при $p = \text{const}$ или $p - x$ (давление пара – состав) при $T = \text{const}$.

Рассмотрим случай, когда раствор образован двумя летучими жидкостями.

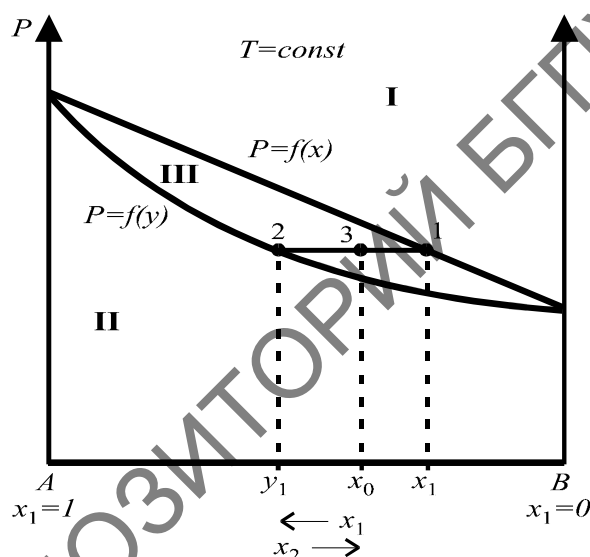


Рис. 3. Зависимость общего давления пара от состава идеального раствора и состава пара.

Точки 1 и 2 на рис. 3 характеризуют состав находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз, соответственно. Точка 3 характеризует валовый (общий) состав системы. В области I диаграммы существует только жидкий раствор, в области II – только пар, в области III жидкая и паровая фазы сосуществуют.

Кривая $p = f(x)$ называется линией жидкости и выражает зависимость давления пара над раствором от состава жидкого раствора.

Кривая $p = f(y)$ называется линией пара и выражает зависимость давления пара над раствором от состава пара.

Интересно отметить, что даже в случае образования идеальных растворов состав пара не совпадает с составом жидкого раствора для большинства идеальных растворов. Так, парциальное давление компонента А в паре над раствором по закону Рауля равно:

$$p_A = p_{0A} \cdot x_A.$$

x_A – мольная доля компонента А в растворе.

С другой стороны, из закона Дальтона следует, что

$$p_A = p_{\text{общ.}} \cdot y_A, \quad (14)$$

где $p_{\text{общ.}}$ — общее давление пара над раствором, y_A — мольная доля компонента А в паре. Тогда

$$p_{0A} \cdot x_A = p_{\text{общ.}} \cdot y_A \quad (15)$$

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_{0A}}{p_{\text{общ.}}} \quad (16)$$

Поскольку давление пара над чистым компонентом А (p_{0A}) всегда больше общего давления пара для случая, представленного на рис.3, то $y_A > x_A$ во всей области концентраций. Для таких систем пар обогащен компонентом А по сравнению с жидким раствором.

С точки зрения здравого смысла (и опыта) пар должен быть обогащен более летучим компонентом (т.е. имеющим либо большее давление насыщенного пара при данной температуре Т, либо более низкую температуру кипения при заданном давлении р).

Температурой кипения раствора ($T_{\text{кип}}$) называют температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешнему давлению р.

Зависимость температуры кипения от состава раствора и пара представлена на рис. 6. В области I диаграммы существует только пар (раствор газов), в области II — только жидкий раствор; область III является областью сосуществования пара и жидкого раствора.

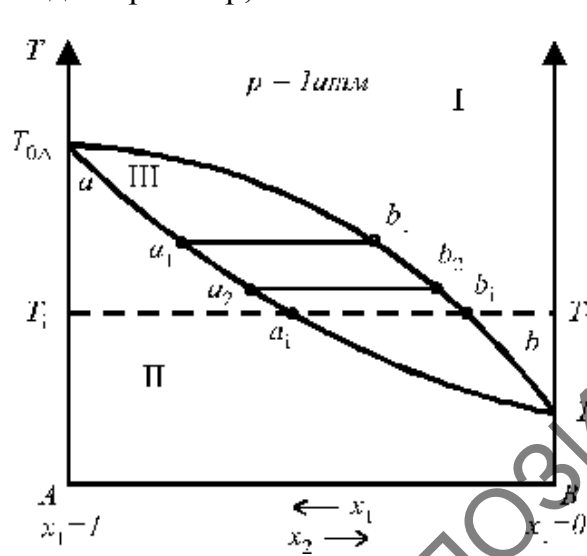


Рис. 4. Зависимость температуры кипения от состава раствора и пара.

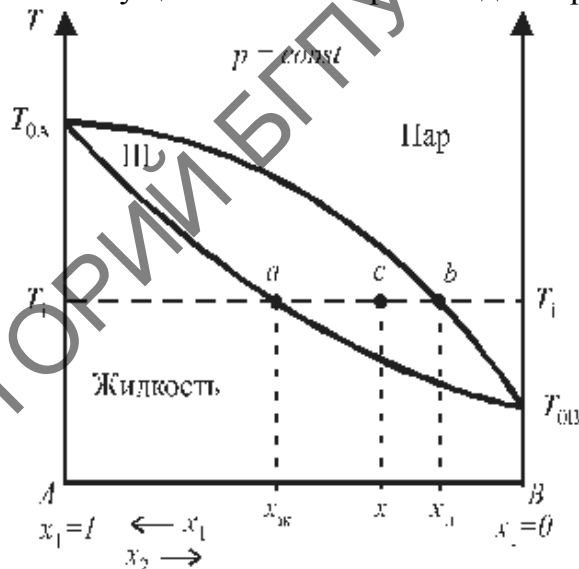


Рис. 5. Диаграмма состояния бинарного раствора при применении к ней правила рычага

Кривая $aa_1a_2...b$ называется кривой кипения;

Кривая $ab_1b_2...b$ — кривой конденсации;

T_{0A} и T_{0B} — температуры кипения чистых жидкостей А и В (более летучим компонентом является В, так как $T_{0A} > T_{0B}$).

Правило рычага: отношение количества (массы) двух фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной двухфазной области, обратно пропорциональны расстояниям от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы.

Для точки системы, обозначенной фигуративной точкой (с) Рис. 5, правило рычага можно записать следующим образом:

$$\frac{m_{\text{жид}}}{m_{\text{пар}}} = \frac{l_{\text{пар}}}{l_{\text{жид}}} = \frac{cb}{ac} \quad \text{или} \quad m_{\text{жид}} \cdot l_{\text{жид}} = m_{\text{пар}} \cdot l_{\text{пар}}$$

5.4 Законы Коновалова. Азеотропные смеси.

Соотношения между составами равновесных растворов и их паров, а также общим давлением пара над раствором были установлены Д.П. Коноваловым в 1881 году и носят название законов Коновалова.

Первый закон Коновалова гласит: общее давление пара над раствором растёт с ростом доли в растворе легколетучего компонента.

На этом явлении основана фракционная перегонка (ректификация), позволяющая разделить смесь взаимнорастворимых жидкостей.

Второй закон Коновалова касается более частных случаев. Для некоторых реальных растворов с большими отклонениями от закона Рауля на кривых «общее давление пара – состав» могут появляться минимумы или максимумы.

Второй закон Коновалова можно сформулировать следующим образом: в точках экстремумов на кривых общего давления насыщенного пара (или температур кипения) составы пара и сосуществующего с ним в равновесии жидкого раствора совпадают.

Диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара и минимумом на кривой температур кипения представлены на рис. 6.

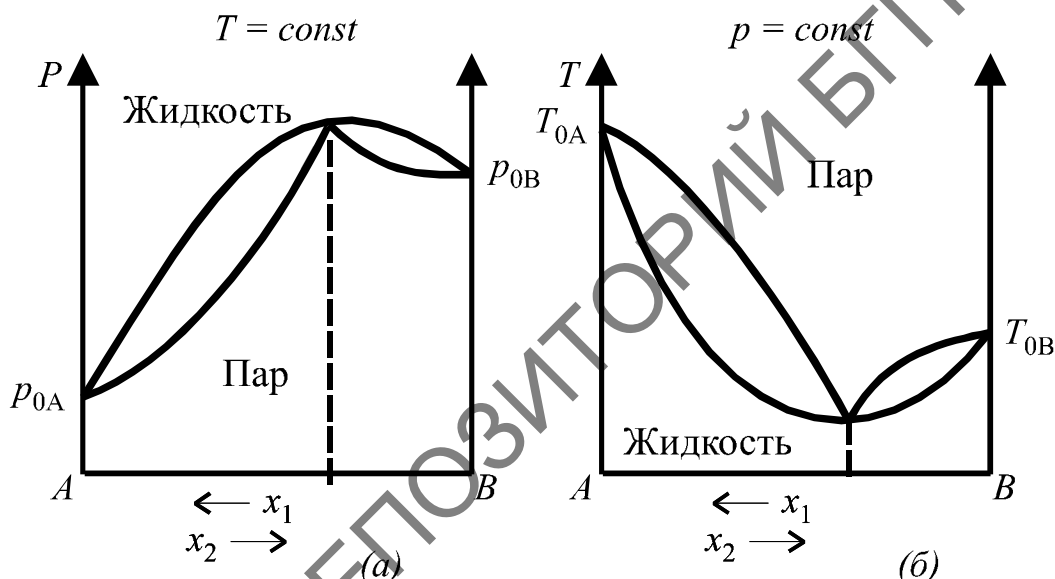


Рис. 6. Диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара (а) и минимумом на кривой температур кипения (б).

Растворы, у которых состав жидкой фазы и пара одинаковы, называются азеотропными, или нераздельнокипящими.

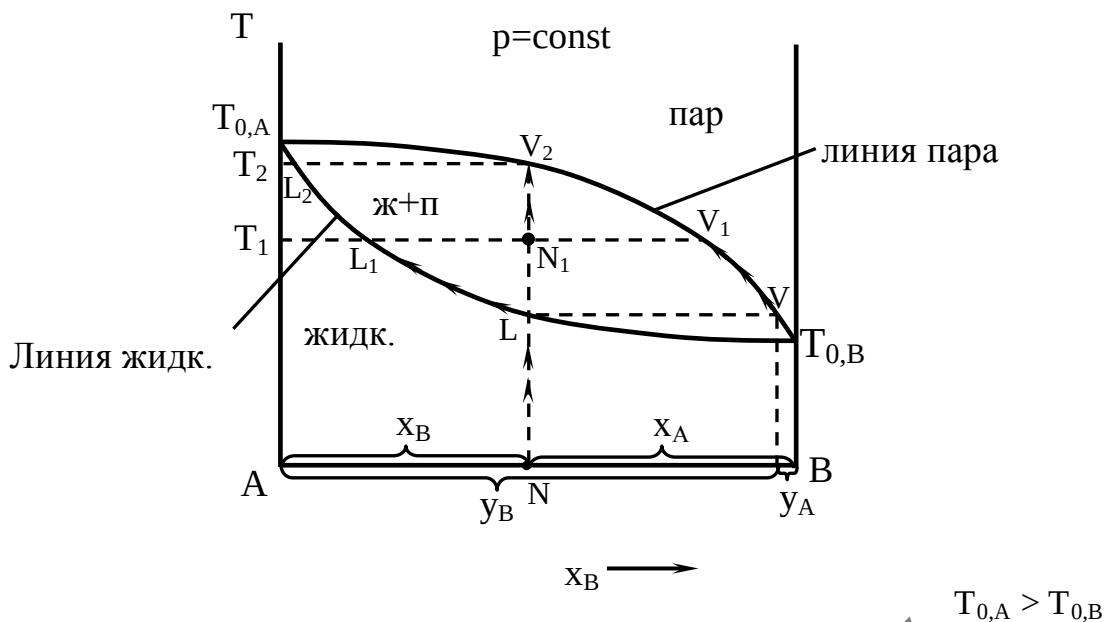
Путём перегонки азеотропные растворы не разделяются (составы фаз равны). Но их можно разделить следующими методами:

- путём химического связывания одного из компонентов;
- путем добавления в систему третьего компонента;

Простая перегонка жидких смесей.

Для разделения смесей жидкостей на практике часто используют метод перегонки, который основан на различии в составах пара и жидкости, из которой пар получен.

Рассмотрим диаграмму кипения двухкомпонентной системы, состоящей из двух неограниченно смешивающихся жидкостей А и В.



Возьмем жидкость определенного состава, характеризующегося точкой N, и начнем её постепенно нагревать при $p = \text{const}$. Этому процессу соответствует перемещение фигуративной точки по вертикальной прямой NL. В фазовой точке L (от liquid – жидкость), лежащей на кривой жидкости, начинается переход жидкости в пар. Здесь видно, что $y_B > x_B$ (компонента B в паре больше, чем в жидкости), т.е. в соответствии с первым законом Коновалова, пар, по сравнению с жидкостью, обогащен более летучим компонентом B. При дальнейшем повышении температуры фигуративная точка суммарного состава всей смеси будет подниматься вверх по той же вертикали, а фазовые точки пара и жидкости смещаются соответственно по кривым пара и жидкости. При этом количество жидкости уменьшается, а количество пара – возрастает (в соответствии с правилом рычага). При температуре T_1 состав пара характеризуется точкой V_1 , а состав жидкости – точкой L_1 , а суммарный состав смеси – фигуративной точкой N_1 , лежащей на ноде $L_1N_1V_1$. При температуре T_2 жидкость полностью переходит в пар состав пара соответствует точке V_2 , т.е. он имеет такой же состав, как и состав исходной жидкости (точка N). При дальнейшем повышении температуры (выше T_2) фазовое состояние системы не изменяется. В результате простой перегонки в остатке можно получить некоторое количество (обычно небольшое) почти чистого труднолетучего компонента A, а хорошо испаряющийся компонент (B) в результате простой перегонки в чистом виде не выделяется.

5.5 Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости.

Существуют жидкости, практически не растворимые одна в другой или растворимые в ограниченных пределах концентраций.

Жидкости ограниченно растворимые друг в друге

Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то в некотором интервале температур они будут неограниченно смешиваться друг с другом с образованием одной гомогенной фазы (раствора). В другом интервале температур система будет распадаться на две гомогенные фазы: раствор первого компонента во втором и второго компонента в первом. Система в целом гетерогенна, при неизменной температуре состав

каждого из равновесных слоев остается постоянным и не зависит от количества той или иной жидкости в смеси.

Температура, выше или ниже которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется **критической**.

Существуют следующие системы ограниченно растворимых друг в друге жидкостей:

1. Системы с верхней критической температурой растворения (фенол – вода, анилин – вода).

В этом случае повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей, так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей, например при $T = 168^{\circ}\text{C}$ для системы вода – анилин (рис. 7). Кривая abc является кривой *расслоения* (ликвации).

Прямая, соединяющая точки равновесных слоев (сопряженных фаз), например

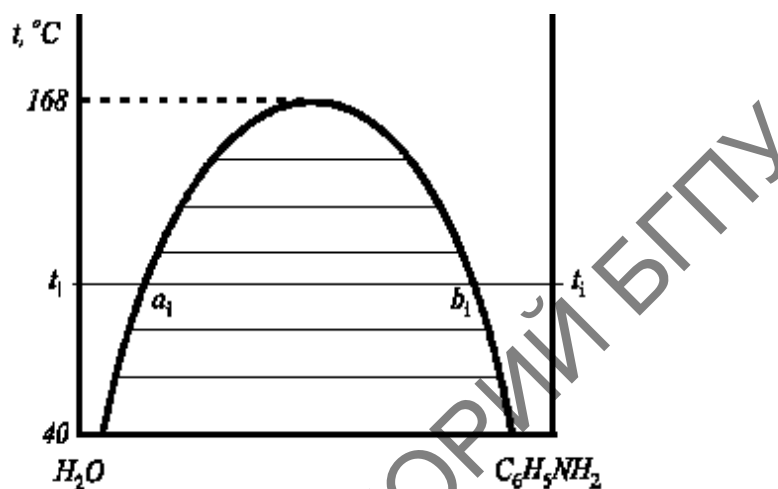


Рис. 7. Взаимная растворимость воды и анилина при разных температурах.

прямая a_1b_1 , называется *нодой*.

2. Системы с нижней критической температурой растворения (триэтиламин – вода). Повышение температуры в этом случае ведет к уменьшению взаимной растворимости жидкостей.

3. Системы с верхней и нижней критическими температурами растворения (вода – никотин). Между двумя критическими температурами существует область, в которой система гетерогенна.

Взаимно нерастворимые жидкости.

Если жидкости практически не растворимы друг в друге, то система кипит при более низкой температуре, чем температура кипения для каждой отдельной жидкости. Давление насыщенного пара над каждой из таких жидкостей зависит только от температуры:

$$p_A = p_{0A} = f(T) \quad \text{и} \quad p_B = p_{0B} = f(T). \quad (17)$$

Общее давление пара над системой, состоящей из взаимно нерастворимых жидкостей равно:

$$p = p_A + p_B = p_{0A} + p_{0B} \quad (18)$$

и превышает давление пара над любой отдельно взятой жидкостью. В результате давление пара над системой становится равным внешнему давлению при более низкой температуре по сравнению с температурами кипения чистых жидкостей. На этом явлении основан метод перегонки с водяным паром,

В этом случае, малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура её кипения, путём совместного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью.

5.6 Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова.

В смеси двух жидкостей, нерастворимых или ограниченно растворимых одна в другой, образуются два слоя (или чистые компоненты, или растворы жидкостей).

Если в такую систему добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия этот третий компонент распределится между обоими слоями, образуя растворы различной концентрации и отношение концентраций в обоих слоях будет постоянным при данной температуре. Это положение называют **законом распределения Нернста-Шилова**.

В соответствии с этим законом справедливыми будут соотношения:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}, \quad (19)$$

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}, \quad (20)$$

$$\ln \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = f(T) = \text{const}, \quad (21)$$

$$K = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = f'(T). \quad (22)$$

Константа распределения K зависит от температуры и природы веществ.

Из закона распределения Нернста-Шилова вытекает, что вещество, растворенное в одном растворителе, можно извлечь из раствора, добавляя к нему второй растворитель, несмешивающийся с первым. Такое извлечение растворенного вещества из раствора называется **экстракцией**.

Пример 5.3 Для системы (калиево–натриевый шпат) – (кальциево–натриевый шпат) определить содержание натриевого шпата в этих слоях и константу распределения.

Решение. Определим содержание натриевого шпата в слоях через его молярные доли:

$$x_1 = \frac{n_{Alb}}{n_{Alb} + n_{Or}}, \quad x_2 = \frac{n_{Alb}}{n_{Alb} + n_{An}},$$

где Alb (альбит, или натриевый шпат) – $\alpha Na[AlSi_3O_8]$; Or (ортотлаз, или калиевый шпат) – $\alpha K[AlSi_3O_8]$; An (анортит, или кальциевый шпат) – $\alpha Ca[Al_2Si_2O_8]$. Константа

распределения альбита между двумя равновесными слоями равна: $K = \frac{x_1}{x_2}$.

Исследуя предварительно зависимость $\ln K$ от $1/T$ для таких минеральных ассоциаций, можно затем по определенному значению K выяснить температуру образования данной ассоциации. Такие ассоциации по Т. Барту могут служить своеобразным геологическим термометром.

5.7 Растворимость газов и твердых веществ

Рассмотрим растворимость газов и твердых веществ в жидкостях в случае образования идеальных растворов.

1. Растворимость твердых веществ (например, солей) в жидкостях. Растворение в этом случае при постоянной температуре происходит до тех пор, пока не образуется *насыщенный раствор* (когда кристаллы твердого вещества присутствуют в растворе, однако количество растворившегося вещества и перешедшего в твердую фазу за единицу времени одинаково). Устанавливается равновесие “твердый компонент – насыщенный раствор”, при котором

$$\mu_2(\text{раствор}) = \mu_2(\text{кристалл}), \quad (23)$$

где μ_2 — химический потенциал вещества в растворе и в кристаллической фазе.

Можно показать, что при образовании идеального раствора

$$\left(\frac{\partial \ln x_{2\text{нас.}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2}{RT^2}, \quad (24)$$

где x_2 — мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе, $\Delta_{\text{пл}} H_2$ — энтальпия плавления этого вещества. Уравнение (24) было впервые выведено русским физико-химиком И.Ф. Шредером и с тех пор носит его имя как *уравнение Шредера*.

Уравнение (24) можно преобразовать:

$$(\ln x_2)_{\text{нас.}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.2}}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2 \cdot (T - T_{\text{пл.2}})}{R T T_{\text{пл.2}}}, \quad (25)$$

где $T_{\text{пл.2}}$ — температура плавления чистого кристаллического вещества.

Из уравнений (24) и (25) следует, что

— чем выше температура, тем больше растворимость твердых веществ в жидкостях, так как $\Delta_{\text{пл}} H_2 > 0$;

— чем выше температура плавления и теплота плавления твердых веществ, тем меньше их растворимость в жидкостях.

Растворимость твердых тел в жидкостях зависит также от давления и эту зависимость надо учитывать, особенно в геологии, где имеют дело с сотнями и тысячами атмосфер. Для идеальных растворов эта зависимость определяется уравнением Планка-Ван-Лаара:

$$\left(\frac{d \ln x_2}{dp} \right)_{T, \text{нас.}} = - \frac{\Delta \bar{V}_2}{RT}, \quad (26)$$

где $\Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_{2, \text{нас.}} - V_2^S$ — разность парциальных мольных объемов растворенного вещества в растворе и твердой фазе.

2. Растворимость газов в жидкостях. На растворимость газа в жидкости оказывает влияние давление газа. Эта зависимость будет иметь вид:

$$q = kp, \quad (27)$$

где q — растворимость газа, p — давление газа.

Коэффициент пропорциональности k получил название *коэффициента Генри*, впервые систематически исследовавшего растворимость газов в жидкостях.

В гидрогеохимии часто используют другое уравнение, связывающее приведенный объем растворенного газа с (парциальным) давлением этого газа над раствором:

$$V_{\Gamma}^o / V_{\text{ж}} = \alpha p, \quad (28)$$

где $V_{\Gamma}^o / V_{\text{ж}}$ — приведенный к нормальным условиям (0°C и 1атм) объем газа, растворенного в единице объема (1л) жидкости. Коэффициент пропорциональности α получил название коэффициента абсорбции газа в жидкости или *коэффициента Бунзена*.

Существует также *закон Сеченова*: присутствие электролитов в растворе понижает растворимость газов в них.

$$\ln C = \ln C_0 - bC',$$

где C - искомая растворимость газа, C - концентрация раствора электролита, C_0 - растворимость газа в чистом растворителе.

Пример 5.4 В пресной воде, залегающей на глубине 200 метров и имеющей температуру 15 °С, найдены следующие газы: CH_4 , CO_2 и N_2 , растворимость которых в 1 л воды равна:

$$V_{CH_4}^0 = 0,400 \text{ л}, \quad V_{CO_2}^0 = 0,350 \text{ л}, \quad V_{N_2}^0 = 0,015 \text{ л}.$$

коэффициенты адсорбции этих газов при 15 °С равны

$$\alpha_{CH_4} = 0,037, \quad \alpha_{CO_2} = 1,02, \quad \alpha_{N_2} = 0,017 \text{ (л}_r / \text{л}_ж \cdot \text{атм)}.$$

Определить парциальные давления каждого из растворенных газов.

Решение. По уравнению

$$V_r^0 / V_ж = \alpha p, \quad p = V_r^0 / (\alpha \cdot V_ж)$$

находим

$$p_{CH_4} = \frac{0,400}{0,037 \cdot 1} = 10,81 \text{ атм}, \quad p_{CO_2} = \frac{0,350}{1,02 \cdot 1} = 0,34 \text{ атм}, \quad p_{N_2} = \frac{0,015}{0,017 \cdot 1} = 0,88 \text{ атм}.$$

Общее давление газов в пресной воде по закону Дальтона равно

$$P = \sum P_i = 10,81 + 0,34 + 0,88 = 12,03 \text{ атм}.$$

5.8 Эбулиоскопия. Криоскопия

Эбулиоскопия — метод исследования температур кипения растворов.

Если растворенное вещество нелетуче, то пар над раствором состоит из молекул растворителя. Такой раствор начинает кипеть при более высокой температуре (T) по сравнению с температурой кипения чистого растворителя (T_0).

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя при данном постоянном давлении называется *повышением температуры кипения раствора*. Эта величина зависит от природы растворителя и концентрации растворенного вещества.

Жидкость кипит, когда давление насыщенного пара над ней равно внешнему давлению. При кипении жидкий раствор и пар находятся в равновесии. Можно показать, что в случае, если растворенное вещество нелетуче, повышение температуры кипения раствора подчиняется уравнению

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0 = \left[\frac{RT_0^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{исп}} H_1 \cdot 1000} \right] \cdot m_2 = E \cdot m_2, \quad (28)$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя, $\Delta_{\text{исп}} H_1$ — энтальпия испарения растворителя, m_2 — моляльность раствора (количество моль растворенного вещества в расчете на 1 кг растворителя).

E — эбулиоскопическая постоянная, равная повышению температуры кипения одномоляльного раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Величина E определяется свойствами только растворителя, но не растворенного вещества.

Криоскопия — метод исследования температур замерзания (кристаллизации) растворов.

Растворы в отличие от чистого растворителя жидкости не отвердевает при одной температуре. При охлаждении растворов наблюдается их замерзание или кристаллизация.

Температура замерзания — температура, при которой образуются первые кристаллы твердой фазы.

Опыт показывает, что температура замерзания раствора (T) всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя ($T_{\text{пл}}$). Разность температур замерзания растворителя и раствора называют *понижением температуры замерзания раствора*.

Количественная зависимость понижения температуры замерзания от концентрации раствора выражается следующим уравнением:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = \left[\frac{RT_{\text{пл}}^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{пл}} H_1 \cdot 1000} \right] m_2 = K \cdot m_2, \quad (29)$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя, $\Delta_{\text{пл}} H_1$ — энтальпия плавления растворителя, m_2 — моляльность раствора; K — криоскопическая постоянная, зависящая от свойств только растворителя, равная понижению температуры замерзания раствора с моляльностью растворенного в нем вещества, равной единице.

Тогда молекулярная масса растворенного вещества определяется как

$$M_2 = \frac{k \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T},$$

где g_2 — масса растворенного вещества, g_1 — масса растворителя, K — криоскопическая постоянная.

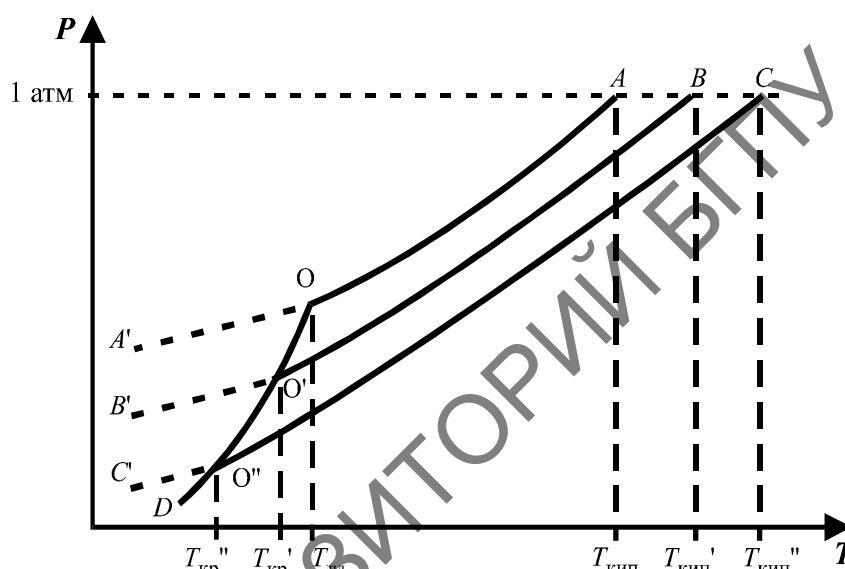


Рис. 8. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры.

На рис. 8 представлены температурные зависимости давления насыщенного пара над чистыми жидким и твердым растворителем (кривые OA и OD), а также давления насыщенного пара над растворами разных составов (кривые BO' и CO'') для случая, когда растворенное вещество нелетучее.

Кривые OA' , $O'B'$, $O''C$ показывают ход с температурой давления паров над переохлажденным чистым растворителем (OA') и переохлажденными растворами соответствующих составов ($O'B'$, $O''C$).

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором, если давления пара растворителя над твердой и жидкой фазами будут равны, т.е. когда кривая OD пересечет кривые BB' , CC' при соответствующих температурах $T_{\text{кр}}'$ и $T_{\text{кр}}''$. Температуры, отвечающие этому условию, будут ниже температуры замерзания чистого растворителя ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления растворителя).

Понижение точки замерзания и повышение точки кипения растворов, их осмотическое давление не зависят от природы растворенных веществ. Такие свойства растворов называют *коллигативными*. Эти свойства зависят от природы растворителя и концентрации растворенного вещества. Как правило, коллигативные свойства проявляются, когда в равновесии находятся две фазы, одна из которых содержит растворитель и растворенное вещество, а вторая — только растворитель.

К коллигативным свойствам относится и осмотическое давление, которое по Вант-Гоффу равно для разбавленных и концентрированных растворов соответственно:

$$\pi = c_2 RT,$$

$$\pi = a_2 RT,$$

где c_2 и a_2 – концентрация и активность растворенного вещества.

Осмотическим давлением называют давление, заставляющее переходить растворитель через полупроницаемую перегородку в раствор, находящийся при том же внешнем давлении, что растворитель.

Коллигативные свойства растворов используются для определения молекулярных масс, а при известных молекулярных массах – для определения степени диссоциации и ассоциации этих веществ в растворах, коэффициентов активности растворенных веществ.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛЕКЦИЯ 6

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем.

Трехкомпонентные системы, концентрационный треугольник Гиббса. Метод термического анализа.

6.1 Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем.

Для двухкомпонентных гомогенных (однофазных) систем ($\Phi = 1$) по правилу фаз Гиббса имеем:

$$f = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3, \quad (1)$$

т. е. для описания состояния таких систем достаточно трёх переменных: давления, температуры и концентрации. Следовательно, для их графического изображения надо использовать объёмную (трёхмерную) диаграмму. Чтобы свести её к плоской, необходимо сократить число переменных. Поэтому при изучении конденсированных систем чаще всего строят диаграммы «точка кристаллизации (плавления) – состав» при постоянном давлении (обычно $p = 1$ атм.), благодаря чему диаграмма становится плоской.

Рассмотрим некоторые двойные системы различных типов.

1. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии (изоморфные смеси).

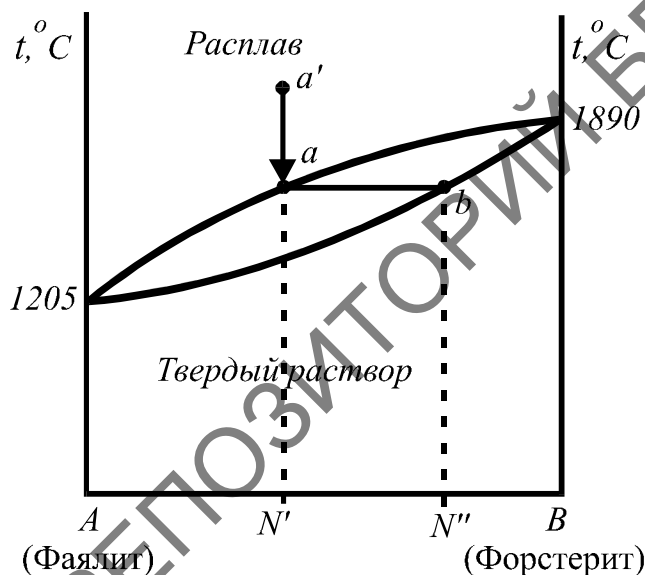
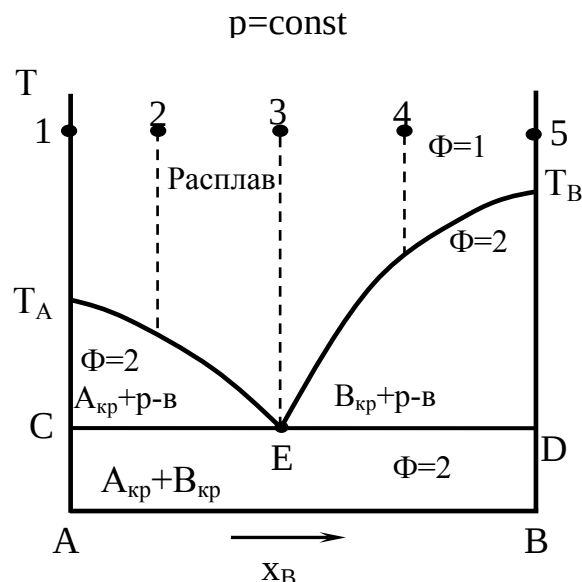


Рис. 1. Диаграмма состояния системы фаялит (Fe_2SiO_4) - форстерит (Mg_2SiO_4)

На диаграмме, представленной на рис. 1, верхняя кривая (ликвидус) описывает зависимость температуры кристаллизации (плавления) от состава жидкого раствора (расплава), нижняя кривая (солидус) — зависимость температуры плавления от состава твердого раствора. Такие системы обычно образуют вещества, которые имеют одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки (например, системы: медь – никель, золото – серебро). Состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом равновесной с ними жидкости. В случае значительных отклонений от идеальности жидкого раствора на диаграмме состояния появляются экстремумы (например, для системы $\text{Cu} - \text{Au}$ на диаграмме состояния есть минимум $T_{\text{пл}}$).

2. Плоская диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии (без образования химических соединений).

Такие диаграммы называют диаграммами эвтектического типа.



Особенностью диаграммы эвтектического типа является то, что при кристаллизации смеси состава (3) происходит одновременное выпадение кристаллов А и В.

Эвтектика – это не твердый раствор, а микрогетерогенная смесь кристаллов.

Жидкость, которая находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами одновременно, называется *эвтектической жидкостью*, ее состав – *эвтектическим составом*, температура, при которой существует такое равновесие, называется *температурой эвтектики* (эвтектической температурой).

При кристаллизации смеси неэвтектического состава (точки 2 и 4) сначала выпадают кристаллы только того компонента, которого в данной смеси больше по сравнению с эвтектическим составом (в точках 2 и 4, это – соответственно, А и В компоненты). При этом жидкость обогащается другим компонентом, а ее состав постепенно приближается к эвтектическому. Температура кристаллизации остающейся жидкости с изменением ее состава понижается. Когда температура достигнет эвтектической, образуется эвтектический расплав. Дальнейшая кристаллизация протекает при постоянной температуре ($f = 0$). При эвтектической температуре одновременно выпадают кристаллы обоих компонентов А и В. На всей линии CED состав расплава соответствует точке Е!

Линия $T_A E T_B$ называется *линией ликвидуса*, она показывает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от состава расплава.

Линия CED называется *линией солидуса*, она показывает зависимость температуры конца кристаллизации расплава от его состава.

Выше линии ликвидуса система находится в жидком состоянии, а ниже линии солидуса – в твердом состоянии.

6.2 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем.

Для построения полной диаграммы состояния трёхкомпонентной системы нужна четырёхмерная система координат, отображающая внешние параметры (p и T) и состав (мольные доли двух из трёх компонентов). В случае конденсированных систем давление можно считать постоянным, пар отсутствующим и построить диаграмму состояния в виде модели в трехмерном пространстве. Состав такой системы обычно изображается на плоскости, а в направлении, перпендикулярном плоскости, откладывается температура (если давление принимается постоянным) или давление, например, при исследовании различных геологических процессов (когда температура принимается постоянной).

Для расчета числа степеней свободы на такой трехмерной диаграмме применяется уравнение Гиббса в виде $f = K + 1 - \Phi = 3 + 1 - \Phi = 4 - \Phi$.

Рассмотрим построение диаграмм для систем, состоящих из трёх компонентов с помощью треугольников Розебума (рис. 3).

При изображении трехкомпонентной системы с помощью треугольника Розебума (рис. 3) за единицу (100%) принимается сторона треугольника.

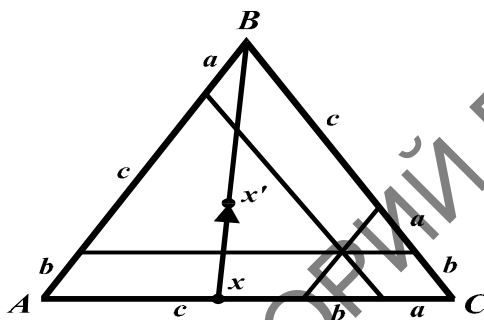


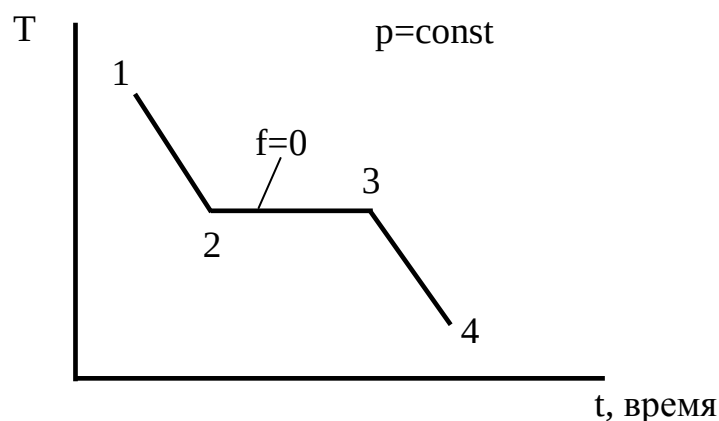
Рис. 3. Треугольная диаграмма состояния тройной системы Розебума.

При этом используется следующее свойство равностороннего треугольника: если через данную точку внутри треугольника провести линии, параллельные сторонам, то сумма отрезков, отсчитываемых от исходной точки до точек пересечения со сторонами, равна стороне треугольника. По Розебуму, состав отсчитывают по длине отрезков a , b и c на любой из сторон. Вершины соответствуют чистым компонентам смеси (A , B , C). Точки на сторонах выражают состав бинарных смесей; точки внутри – передают состав тройной системы.

6.3 Термический анализ.

Диаграмму состояния равновесной системы, состоящей из жидкой и кристаллической фаз, можно получить методами термического анализа, экспериментально изучая зависимость температуры системы от времени при медленном ее охлаждении. Такие графические зависимости называются кривыми охлаждения. Можно получить также и кривые нагревания. Во всех этих случаях давление остается постоянным. На основании таких термических кривых можно построить диаграммы плавкости, которые выражают зависимость температуры плавления смесей от их состава.

Рассмотрим вначале кривую охлаждения чистого расплавленного вещества.



Участок 1–2 – охлаждение жидкости, здесь система однокомпонентная и однофазная. Для данного случая правило фаз Гиббса имеет следующий вид: $f = k - \Phi + 1$, так как изменяется только температура, давление – постоянное. Тогда $f_{1-2} = 1 - 1 + 1 = 1$ – система моновариантная.

Участок 2–3 – кристаллизация жидкости (затвердевание), здесь постоянная температура, так как выделяется теплота кристаллизации, которая компенсирует теплоотвод в окружающую среду. (Напомним, что $\Delta H_{\text{плавления}} > 0$ – эндотермический процесс; $\Delta H_{\text{кристаллизации}} < 0$ – экзотермический процесс). На участке 2–3 – система однокомпонентная и двухфазная (жидкость и кристаллы); $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$ – система невариантная.

Участок 3–4 – охлаждение кристаллической фазы. Здесь система однокомпонентная и однофазная; $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$ – система моновариантная.

Характер кривых охлаждения двух- и более компонентных систем может быть иным и зависит от свойств компонентов системы. При этом на кривых охлаждения могут наблюдаться различные изломы и площадки.

ЛЕКЦИЯ 7

Свойства растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разведения Оствальда. Понятие об электролитической теории Дебая-Гюккеля. Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Правило ионной силы.

Электрохимия – раздел физической химии, изучающий связь между химическими процессами и электрическими явлениями.

7.1 Свойства растворов электролитов. Закон разведения Оствальда. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.

По способности проводить электрический ток растворы можно подразделить на два класса – электролиты и неэлектролиты

Электролиты – это вещества, которые в растворе и в расплаве диссоциируют на ионы и проводят электрический ток. Сюда же относятся и твердые электролиты.

В 1883 году С. Аррениус сформулировал основные положения теории о физической природе электролитов, которые получили название *теории электролитической диссоциации Аррениуса*.

1. Молекулы электролита подвергаются в растворах диссоциации на катионы и анионы.
2. Диссоциация может быть полной или частичной. Она характеризуется степенью диссоциации α .
3. По способности к диссоциации электролиты были разделены на слабые и сильные.
 - *сильные электролиты* - вещества, полностью диссоциирующие в растворе ($\alpha \approx 1$).
 - *слабые электролиты* - вещества, диссоциирующие в растворе лишь частично ($\alpha < 1$).
4. Согласно теории диссоциации Аррениуса взаимодействие между ионами отсутствует (как в идеальном газе). На самом деле молекулы, образовавшиеся при диссоциации, и ионы находятся в равновесии между собой. Процесс диссоциации обратим. Причина диссоциации - это взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (рис. 1).

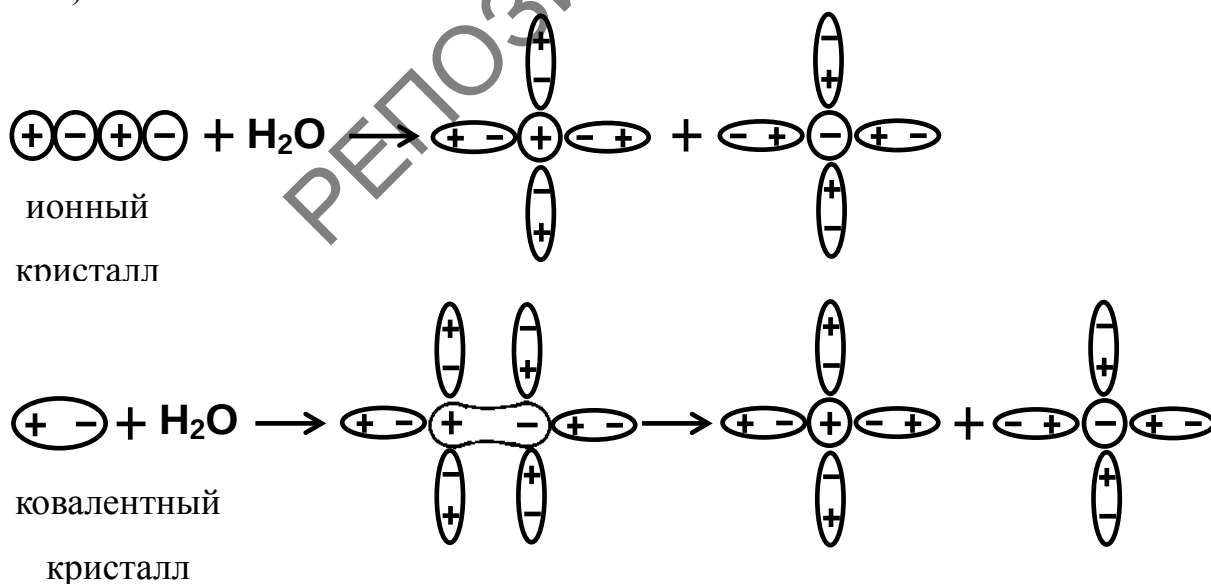
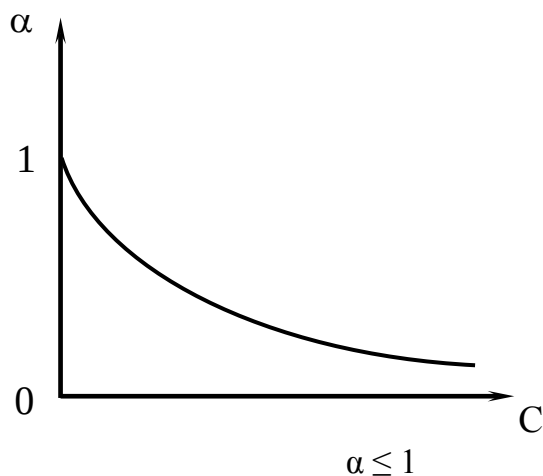


Рис. 1.

Электропроводность слабых электролитов определяется *степенью диссоциации* (α), величина которой зависит от концентрации электролита и температуры (рис. 2).

Рис. 2.

Степень диссоциации – это отношение числа частиц (молекул), растворившихся на ионы к числу растворенных частиц (молекул).



По величине степени диссоциации судить о силе электролита не очень удобно, так как величина α зависит от многих параметров, особенно от концентрации. Более удобно использовать величину константы диссоциации K_d ($K_{\text{равновесия}}$).

Рассмотрим равновесие диссоциации слабого бинарного электролита, например,



Пусть C_0 - начальная концентрация CH_3COOH , тогда

$$\alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_0} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_0},$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha C_0, \quad C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_0 - \alpha C_0.$$

Запишем константу диссоциации:

$$K_d = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}. \quad (1)$$

Выражение (1) называют *законом разведения Оствальда* для бинарных электролитов. Для более сложных электролитов выражение для K_d будет иметь иной вид.

Как любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от температуры, поэтому сила электролита меняется с изменением температуры.

Для описания коллигативных свойств растворов электролитов используют изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент (i) - это отношение числа всех частиц в растворе к числу растворенных частиц.

$$i \geq 1. \quad (2)$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз суммарная эффективная концентрация недиссоциированных молекул и ионов в растворе больше начальной концентрации молекул до диссоциации. С ростом концентрации коэффициент i уменьшается.

Рассмотрим как связаны i и α . Пусть v – число ионов, на которые распадается частица (молекула) тогда

$$i = \frac{C_0(1 - \alpha) + v \cdot C_0 \cdot \alpha}{C_0} = (1 - \alpha) + v \cdot \alpha = 1 + \alpha(v - 1), \quad (3)$$

Если $\alpha = 0$ (неэлектролит), то $i = 1$,
если $\alpha = 1$ (сильный электролит), то, например, для $NaCl$ $i = 2$.

Экспериментально величину i можно найти путем сравнения опытных значений осмотических давлений растворов, значений понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворов со значениями, вычисленными в предположении, что $i = 1$ (расчетные величины):

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп.}}}{\pi_{\text{расч.}}} = \frac{\Delta T_{3, \text{эксп.}}}{\Delta T_{3, \text{расч.}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. эксп.}}}{\Delta T_{\text{кип. расч.}}} \quad (4)$$

Следует помнить, что $i \geq 1$ для растворов электролитов (они диссоциируют), если же молекулы в растворе ассоциируют (например, из двух молекул образуется одна частица за счёт водородных связей), то $i < 1$.

7.2 Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности

В связи с электростатическим взаимодействием в растворе даже для разбавленных растворов сильных электролитов концентрации в уравнениях термодинамики должны быть заменены активностями. Например, если для иона как и для компонента в растворе справедливо выражение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \quad (5)$$

где c_i — концентрация i -го иона в идеальном растворе, то для реального раствора будем иметь:

$$\mu_i' = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln f_i, \quad (6)$$

где $a_i = c_i \cdot f_i$ — активность i -го иона в растворе,
 f_i — коэффициент активности.

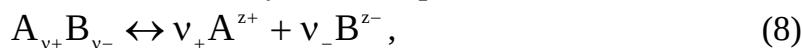
Тогда энергия взаимодействия иона с окружающими его ионами в расчете на 1 моль ионов равна

$$E_{\text{вз.}} = (\mu_i' - \mu_i) = RT \ln f_i, \quad (7)$$

$f_i \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$

Таким образом, величина коэффициента активности, главным образом зависящая от силы электростатического взаимодействия ионов, а также ряда других эффектов, характеризует степень отклонения свойств реальных растворов электролитов от идеальных растворов. По смыслу f_i это **работа по переносу иона из идеального раствора в реальный**.

Различают активность электролита и активность ионов. Для любого электролита процесс диссоциации можно записать следующим образом:



где v_+ и v_- — количество ионов A с зарядом $z+$ и ионов B с зарядом $z-$, на которые распадается исходная частица.

Для раствора электролита в целом можно записать:

$$\mu_{\text{соли}} = \mu_{\text{соли}}^0 + RT \ln a_{\text{соли}}, \quad (9)$$

С другой стороны химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов, так как электролит распадается на ионы:

$$\mu_{\text{соли}} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-, \quad (10)$$

μ_+ и μ_- относятся к одному молю ионов, $\mu_{\text{соли}}$ — к одному молю электролита. Подставим выражение (10) в (9):

$$v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = \mu_{\text{соли}}^0 + RT \ln a_{\text{соли}} \quad (11)$$

Для каждого типа ионов можем записать уравнение типа (9):

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \cdot \ln a_- \quad (12)$$

Подставим уравнение (12) в левую часть уравнения (11) и поменяем местами правую и левую части.

$$\mu_c^0 + RT \cdot \ln a_c = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \cdot \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \cdot \ln a_- \quad (13)$$

Объединим все слагаемые с μ^0 в левой части

$$(\mu_c^0 - \nu_+ \mu_+^0 - \nu_- \mu_-^0) = \nu_+ RT \cdot \ln a_+ + \nu_- RT \cdot \ln a_- - RT \cdot \ln a_{\text{соли}} \quad (14)$$

Если учесть, что по аналогии с формулой (10)

$$\mu_c^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 \quad (15)$$

$$\text{то} \quad \mu_c^0 - \nu_+ \mu_+^0 - \nu_- \mu_-^0 = 0 \quad (16)$$

Уравнение (15) аналогично уравнению (10), но оно относится к стандартному состоянию, когда ($a_c = a_+ = a_- = 1$). В уравнении (14) правая часть равна нулю, и оно переписывается следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln a_c &= \nu_+ RT \cdot \ln a_+ + \nu_- RT \cdot \ln a_- \\ \ln a_c &= \ln a_+^{\nu_+} + \ln a_-^{\nu_-} \\ a_c &= a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}, \end{aligned} \quad (17)$$

Это связь активности электролита в растворе с активностями ионов где a_c — активность электролита, a_+ и a_- — активности положительных и отрицательных ионов. Например, для бинарных электролитов АВ справедливо:

$$a_+ = a_-, \quad \nu_+ = \nu_- = 1, \quad \text{следовательно} \quad a = a_+ \cdot a_-$$

Нельзя принципиально найти экспериментально активности отдельных ионов, т.к. нужно было бы иметь дело с раствором из одного вида ионов. Это невозможно. Поэтому было введено понятие средней ионной активности ($a_{\pm}$), представляющей собой среднее геометрическое из активности отдельных ионов:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad \text{где} \quad \nu = \nu_+ + \nu_- \quad (18)$$

или подставив выражение (17) имеем:

$$a_{\pm} = a_c^{1/\nu}, \quad a_c = a_{\pm}^{\nu} \quad (19)$$

Криоскопический метод и метод, основанный на определении давления пара, позволяют определить активность электролита в целом (a_c) и по уравнению (19) найти среднюю ионную активность.

Во всех случаях, когда возникает необходимость подстановки величины a_+ или a_- в какое-то уравнение, эти величины заменяют средней активностью данного электролита $a_{\pm}$, например,

$$a_{\pm} \approx a_+ \approx a_-$$

Как известно, активность связана с концентрацией соотношением $a = f \cdot m$. Средний ионный коэффициент активности ($f_{\pm}$) определяется выражением, аналогичным выражению для средней ионной активности

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (20)$$

Существуют табличные значения $f_{\pm}$ для различных способов выражения концентраций (моляльность, молярность, мольные доли). Для них $f_{\pm}$ имеет численно разные значения. Экспериментально значения $f_{\pm}$ определяют криоскопическим методом, методом измерения давления пара, методом измерения ЭДС гальванических элементов и др.

Аналогично средний ионный стехиометрический коэффициент $\nu_{\pm}$ определяется из выражения:

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (21)$$

Средняя ионная моляльность ($m_{\pm}$) определяется как

$$m_{\pm} = \left(m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-} \right)^{1/v} \quad (22)$$

Если концентрацию раствора выражать через моляльность, то

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot f_{\pm} = \left(m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-} \right)^{1/v} \cdot \left(f_+^{v_+} \cdot f_-^{v_-} \right)^{1/v}$$

и, подставив выражения

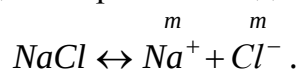
$$m_+ = v_+ m, \quad m_- = v_- m,$$

где m - моляльность раствора, будем иметь:

$$a_{\pm} = m \cdot v_{\pm} \cdot f_{\pm} \quad (23)$$

Пример 7.1. Найти связь между активностью электролита, его моляльной концентрацией и средним ионным коэффициентом активности для растворов $NaCl$ и Na_2CO_3 моляльности m .

а) Концентрации ионов, образующихся при полной диссоциации $NaCl$, равны m :



Так как $v_+ = v_- = 1$, то

$$a = a_{\pm}^2$$

Для равновалентных электролитов средняя моляльность будет равна общей моляльности электролита:

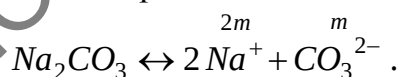
$$m_{\pm} = \left(m_+^1 \cdot m_-^1 \right)^{1/2} = (m \cdot m)^{1/2} = m$$

Тогда

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot f_{\pm},$$

$$a = a_{\pm}^2 = (m_{\pm} \cdot f_{\pm})^2 = (m \cdot f_{\pm})^2$$

б) Концентрации ионов, образующихся при полной диссоциации Na_2CO_3 , равны



Так как $v_+ = 2$, $v_- = 1$, то $a = a_{\pm}^3$.

$$m_{\pm} = \left((2m)^2 \cdot m^1 \right)^{1/3} = 4^{1/3} \cdot m, \quad a = a_{\pm}^3 = (m_{\pm} \cdot f_{\pm})^3 = \left(4^{1/3} \cdot m \cdot f_{\pm} \right)^3 = 4m f_{\pm}^3$$

7.3. Понятие об электростатической теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Правило ионной силы.

Средний ионный коэффициент активности зависит от концентрации раствора, эта зависимость показана на рис. 3. В области предельно разбавленных растворов электролитов эта зависимость имеет линейный характер в координатах $\ln f_{\pm} = f(\sqrt{m})$.

Присутствие в растворе других солей изменяет коэффициент активности данной соли и тем сильнее, чем больше заряд добавляемых ионов. Суммарное действие всех ионов в растворе выражается через *ионную силу* раствора I ,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2, \quad (24)$$

где m_i – концентрация i -ого иона; z_i – заряд i -ого иона.

Зависимость среднего коэффициента активности ионов от ионной силы раствора имеет также аналогичный сложный характер и представлена на рис. 4.

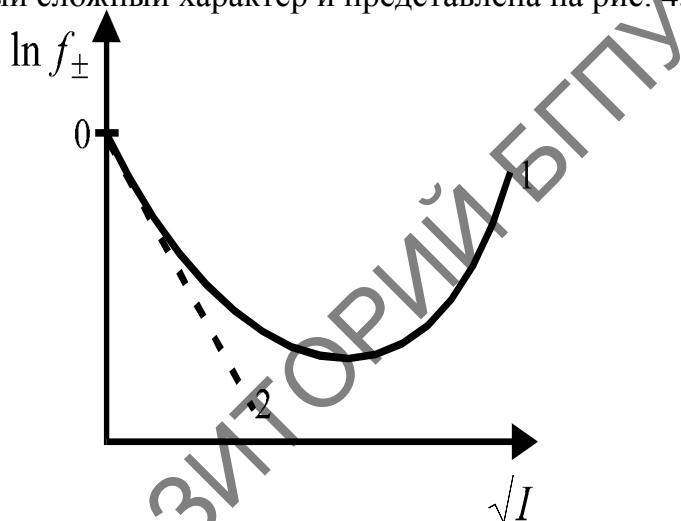


Рис. 4. Зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы раствора.

Пример 2. Определить ионную силу раствора, содержащего на 1000 г воды 0,01 моль CuCl_2 и 0,1 моль Na_2SO_4 .

Решение. Ионная сила такого раствора равна

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \cdot (m_{\text{Cu}^{2+}} \cdot z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + m_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2 + m_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= 0,5 \cdot (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33. \end{aligned}$$

Пример 3. Определить ионную силу раствора NaCl с моляльностью $m = 0,5$.

Решение. По уравнению (7.16) получаем

$$I = 0,5 \cdot (0,5 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,5 = m.$$

Для растворов сильных электролитов выполняется *правило ионной силы*: в растворах с одинаковой ионной силой средние коэффициенты активности ионов равны.

Для теоретического расчета значений коэффициента активности f была предложена *теория Дебая-Гюккеля*. Она количественно учитывает ион-ионные взаимодействия и

достаточно хорошо объясняет свойства разбавленных растворов сильных электролитов ($\alpha=1$).

В основе теории Дебая-Гюккеля лежат следующие предположения:

1. электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов приводит к тому, что вокруг положительных ионов вероятность нахождения отрицательных ионов будет больше, чем положительных.

2. между ионами имеет место кулоновское взаимодействие $F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2}$

3. вокруг каждого иона формируется ионная атмосфера из противоположно заряженных ионов. (Сфера, в которой преобладает заряд, противоположный по знаку центральному иону среды, и называется *ионной атмосферой*).

Теория сильных электролитов приводит к следующему соотношению, связывающему средние коэффициенты активности ионов с ионной силой раствора в области сильно разбавленных электролитов:

$$\ln f_{\pm} = -A \cdot |z_1 \cdot z_2| \cdot \sqrt{I}, \quad (25)$$

где $A = f(\varepsilon, T)$ – константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя (ε) и температуры (T).

Уравнение (25) применимо лишь при очень больших разведениях ($I \leq 0,01$, рис. 4), почему и получило название *предельного закона Дебая-Гюккеля*.

Кривая 1 (рис. 4) описывает экспериментальную зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора, кривая 2 описывает эту зависимость в соответствии с предельным законом Дебая-Гюккеля.

Для водных растворов бинарных электролитов при 25°C справедливо:

$$\lg f_{\pm} = -0,5 z^2 \cdot \sqrt{I}. \quad (26)$$

ЛЕКЦИЯ 8

Удельная и эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов. Подвижность ионов. Закон независимости движения ионов Кольрауша, предельная эквивалентная электропроводность. Аномальная подвижность ионов гидроксила и гидроксония. Экспериментальные приложения метода измерения электропроводности.

8.1 Удельная электропроводность растворов электролитов.

При наложении электрического поля на раствор электролита сольватированные ионы, находящиеся до этого в беспорядочном тепловом движении, начинают упорядоченное движение к противоположно заряженным электродам. С возрастанием скорости движения ионов возрастает сопротивление среды и через некоторое время скорость движения ионов становится постоянной.

Скорость движения ионов i -го вида v_i определяется градиентом потенциала электрического поля (напряженностью) E (В/см) и сопротивлением среды:

$$v_i = u_i \cdot E = u_i \cdot \frac{U}{l},$$

где U (В) – разность потенциалов между электродами,

l (см) – расстояние между ними,

u_i (см²·В⁻¹·с⁻¹) – абсолютная скорость движения ионов в данных условиях (т. е. скорость движения ионов при $E = 1$ В/см).

Мерой способности вещества проводить электрический ток при наложении внешнего электрического поля является *электрическая проводимость (электропроводность)* L .

На практике эта способность часто характеризуется обратной величиной — *сопротивлением проводника*.

Так, общее сопротивление проводника R (Ом) длиной l (см) и поперечным сечением S (см²) равно

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ – коэффициент пропорциональности, называемый удельным сопротивлением.

Удельное сопротивление – это сопротивление проводника длиной 1 см и сечением 1 см²,

Единица измерения ρ будет:

$$\dim \{ \rho \} = \frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{см}} = \text{Ом} \cdot \text{см}. \quad (3)$$

Удельная электропроводность электролита κ — величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot S} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]. \quad (4)$$

Удельная электропроводность характеризует электропроводность слоя электролита толщиной в 1 см с площадью поперечного сечения в 1 см².

Тогда

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}. \quad (5)$$

Удельная электропроводность раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество через сечение $S=1$ см² и скоростью их миграции.

Пусть между электродами, находящимися на расстоянии l (см), к которым приложена разность потенциалов U (В), находится раствор электролита (рис. 1). Для ионов i -го вида

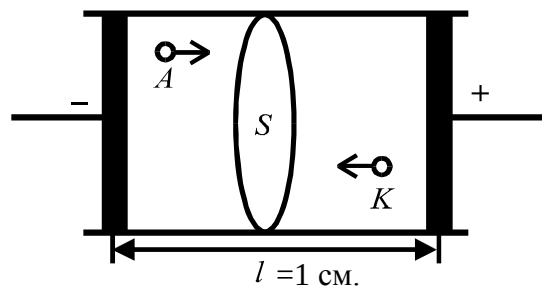


Рис. 1. Схема переноса зарядов через раствор электролита концентрация равна C_i (моль-экв/см³) и скорость миграции – v_i (см/с).

Через поперечное сечение S раствора за 1 с мигрирует $(C_i v_i S)$ моль-эквивалентов ионов i -го вида, которые перенесут $(F v_i \cdot C_i \cdot S)$ количество электричества, где F – число Фарадея (96485 Кл/моль-экв). Количество электричества (Кл), перенесенное всеми ионами за 1 с (т. е. сила тока I) равно:

$$I = FS \sum_i C_i v_i \quad (6)$$

Или, с учетом (1),

$$I = FS \frac{U}{l} \sum_i C_i u_i \quad (7)$$

По закону Ома

$$I = U/R \quad (8)$$

или

$$I = S \frac{U}{l} \kappa \quad (9)$$

Тогда, из уравнений (7) и (9), для удельной электропроводности получаем

$$\kappa = F \sum_i C_i u_i \quad (10)$$

т. е. удельная электропроводность электролита пропорциональна концентрациям ионов и их абсолютным скоростям движения. Для раствора бинарного электролита с концентрацией C (моль-экв/см³) и степенью диссоциации α имеем

$$\kappa = \alpha C F (u_+ + u_-), \quad (11)$$

где u_+ и u_- – абсолютные скорости движения катионов и анионов. Температурная зависимость определяется уравнением

$$\kappa = \kappa_{298} + [1 + \alpha(T - 298)]$$

8.2 Эквивалентная электропроводность растворов электролитов.

Хотя для понимания свойств электролитов удельная электропроводность представляет собой малоудобную величину, зато ее можно измерить непосредственно и затем пересчитать в эквивалентную электропроводность λ .

Эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность такого объема раствора V (см³), который содержит 1 моль-экв растворенного вещества и заключён между двумя параллельными электродами соответствующей площади, находящихся на расстоянии в 1 см друг от друга:

Электропроводность электролита объема V складывается из суммы удельных электропроводностей κ_i , которые соответствуют каждому отдельному единичному объему. Таких единичных объемов будет V , следовательно

$$\lambda = \kappa V, \quad \text{т.к.} \quad V = \frac{1}{C}, \quad \lambda = \kappa / C, \quad (12)$$

где C – концентрация раствора (моль-экв/см³).

Единица измерения удельной электропроводности $[\lambda]$ – Ом⁻¹·см²·(моль-экв)⁻¹.

Или

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C},$$

если

$$[C] = \frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{Л}}.$$

Электропроводность с ростом температуры увеличивается, это в основном связано в основном с увеличением подвижности ионов. Обычно при повышении температуры на 1 К электропроводность увеличивается на 1,5 – 2%.

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов с разбавлением возрастает и в области предельных разбавлений достигает предельного значения λ^∞ , называемой электропроводностью при бесконечном разбавлении или *предельной электропроводностью* (λ^∞).

Предельная электропроводность λ^∞ соответствует электропроводности бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.

Из уравнений (11) и (12) следует, что

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (u_+ + u_-) = \alpha \cdot (F u_+ + F u_-). \quad (13)$$

Произведение числа Фарадея на абсолютную скорость движения иона называют *подвижностью* иона:

$$\lambda_i = F u_i. \quad (14)$$

тогда

$$\lambda = \alpha \cdot (F u_+ + F u_-) = \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (15)$$

где λ_+ и λ_- – подвижности катиона и аниона соответственно.

Подвижности ионов измеряются в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность (см²·Ом⁻¹·моль-экв⁻¹).

При бесконечном разведении ($\alpha = 1$) и из выражения (15) получаем

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \quad (16)$$

где $\lambda_+^\infty = F u_+^\infty$ и $\lambda_-^\infty = F u_-^\infty$ – предельные подвижности ионов.

Величина предельной эквивалентной электропроводности бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму двух независимых слагаемых, каждое из которых соответствует определенному виду ионов. Это соотношение установлено Кольраушем и называется *законом независимого движения ионов (законом Кольрауша)*:

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей ионов.

Сущность этого закона состоит в следующем: в предельно разбавленном растворе электролита катионы и анионы переносят ток независимо друг от друга.

Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью, рассчитывают коэффициент электропроводности:

$$f_{\lambda} = \lambda / \lambda^{\infty},$$

который учитывает влияние электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения.

Для связи электролитов рассчитывают степень диссоциации $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}$

С учётом нового понятия - подвижность иона - для удельной электропроводности можно записать:

$$\kappa = F \sum_i C_i u_i = \sum_i C_i \lambda_i,$$

$$\kappa = \alpha C F (u_+ + u_-) = \alpha C (\lambda_+ + \lambda_-).$$

Отметим, что в современной научной и учебной литературе используется также понятие *молярной электропроводности* λ_m , которую легко связать с величиной λ , зная количество моль-эквивалентов (Z) в 1 моле вещества:

$$\lambda_m = \lambda \cdot Z.$$

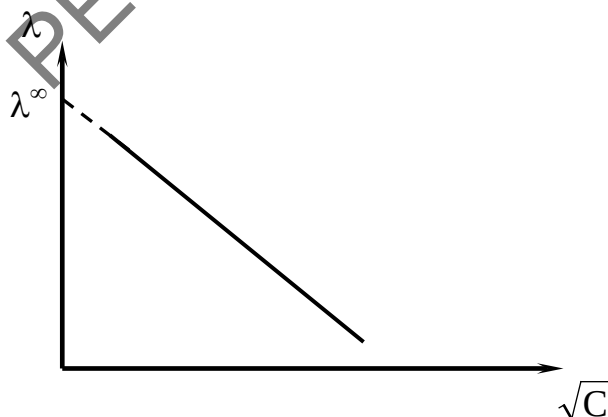
Экспериментально было установлено, что для сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от $\sqrt{C}$ – имеет прямолинейный характер (рис. 2) и выражается уравнением

$$\lambda = \lambda^{\infty} - A \sqrt{C}, \text{ где}$$

A – постоянная, зависящая от диэлектрической проницаемости и температуры.

Экстраполяция значений λ к $\sqrt{C} = 0$ позволит экспериментально определить λ^{∞} сильных электролитов. Эти значения приведены в таблицах.

У ионов OH^- и ионов гидроксония наблюдается аномально высокие подвижности: при 25 °C



$\lambda_{OH^-}^{\infty} = 198$ и $\lambda_{H_3O^+}^{\infty} = 350$ ($\text{Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$) (например $\lambda_{Na^+}^{\infty} = 50,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$), что объясняется особым –*эстафетным механизмом* их перемещения (рис. 3).

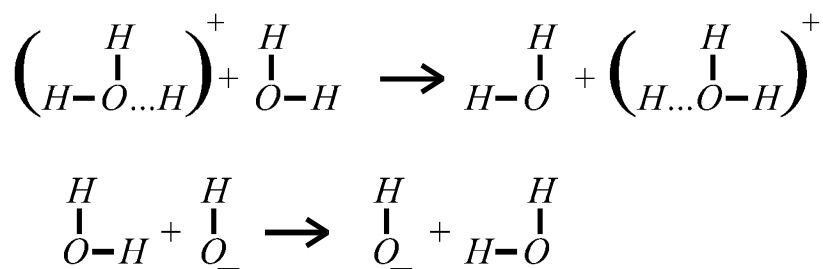


Рис. 3. Эстафетный механизм перемещения ионов OH и H^+ в водном растворе.

8.3 Зависимость удельной и эквивалентной электропроводностей от концентрации для слабых и сильных электролитов.

Кривые зависимостей κ от концентраций имеют максимум (рис.4а.).

Концентрационную зависимость удельной электропроводности κ слабых и сильных электролитов определяют два фактора. Для сильных электролитов – это концентрация раствора и подвижность ионов. С увеличением концентрации κ увеличивается, а подвижность ионов уменьшается. При небольших концентрациях растворов электролитов превалирующим является первый фактор – концентрация, что приводит к росту κ с ростом C . В более концентрированных растворах, главным фактором становится подвижность ионов, которая уменьшается с концентрацией и значения удельной электропроводности так же снижаются.

Для слабых электролитов на концентрационную зависимость κ так же влияют два фактора: концентрация (C) и степень диссоциации (α). Для разбавленных растворов, так же как и для сильных электролитов, главным фактором в этом случае, является концентрация и с увеличением значений C удельная электропроводность увеличивается. Для концентрированных растворов, основным фактором уже становится влияние степени диссоциации (α), и так как с увеличением концентрации (α) уменьшается (рис.4а), то уменьшается и удельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность слабых и сильных электролитов **увеличивается** с разбавлением (рис. 4б). Для слабых электролитов это обусловлено в основном тем, что с увеличением разведения степень диссоциации электролита возрастает и в пределе стремится к 1. Рост эквивалентной электропроводности сильных электролитов связан в основном с увеличением подвижностей ионов. В области сильно разбавленных растворов подвижности ионов достигают своего предельного значения.

С позиций теории Дебая-Гюккеля уменьшение подвижности ионов с ростом

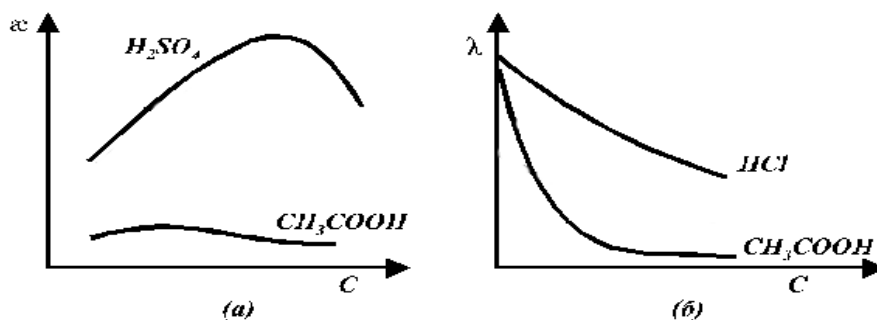
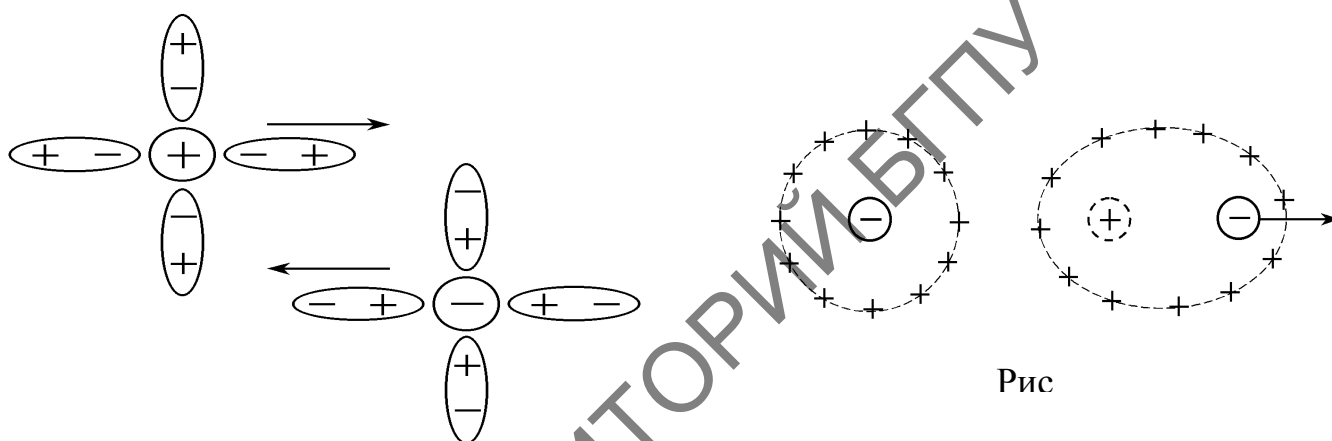


Рис. 4. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от концентрации раствора электролита

концентрации обусловлено двумя эффектами торможения движения ионов за счёт электростатического взаимодействия между ионом и ионной атмосферой (рис.5,6.)

1) *Эффект электрофоретического торможения* обусловлен торможением движения центрального иона встречным движением ионной атмосферы и имеет гидродинамическую природу. Поскольку ионы гидратированы, то движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся ему навстречу. Движущийся ион находится под влиянием дополнительной тормозящей силы (силы электрофоретического торможения), что приводит к снижению скорости его движения. (рис.5.)

2) *Эффект релаксационного торможения.* Ионная атмосфера обладает сферической симметрией до тех пор, пока отсутствует внешнее электрическое поле. Как только центральный ион начинает движение под действием электрического поля, симметрия ионной атмосферы нарушается. Перемещение иона сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и формированием ее в другом, новом. Этот процесс происходит с конечной скоростью в течение некоторого времени, называемого *временем релаксации*. В результате ионная атмосфера теряет центральную симметрию и позади



Рис

Рис 5

движущегося иона всегда будет находиться некоторый избыток заряда противоположного знака, что и вызывает уменьшение его скорости движения. (рис.6.)

И только теория Дебая-Гюкеля-Онзагера позволила количественно учесть влияние этих эффектов на величину эквивалентной электропроводности раствора электролита. Теоретически было получено уравнение

$$\lambda = \lambda^{\infty} - (B_1 \lambda^{\infty} + B_2) \cdot \sqrt{C},$$

в котором постоянные $(B_1 \cdot \lambda^{\infty})$ и B_2 характеризуют влияние релаксационного и электрофоретического эффектов соответственно. Если концентрация в растворе стремиться к нулю $C \rightarrow 0$ эти эффекты практически не проявляются и $\lambda = \lambda_{\max} = \lambda^{\infty}$.

8.4 Экспериментальные приложения метода измерения электропроводности.

1. Определение константы диссоциации и степени диссоциации слабых электролитов.

Степень диссоциации α слабого электролита может быть найдена из соотношения:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}. \quad (17)$$

Константа диссоциации K_d бинарного слабого электролита типа АВ связана со степенью диссоциации α уравнением

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

С учетом (17), получаем

$$K_D = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda^\infty \cdot (\lambda^\infty - \lambda)}.$$

Величина λ^∞ рассчитывается по закону Кольрауша (уравнение (16)).

2 Определение произведения растворимости труднорастворимых соединений.

Растворимостью электролита (S) называется его концентрация в насыщенном растворе (моль/л), а *произведением растворимости (ПР)* – произведение активностей катиона и аниона труднорастворимой соли.

Насыщенный раствор труднорастворимой соли является очень разбавленным раствором ($\alpha \rightarrow 1$ и $\lambda \rightarrow \lambda^\infty$). Тогда для такого раствора можно считать, что эквивалентная электропроводность численно равна λ^∞ .

$$\lambda^\infty = (\kappa \cdot 1000) / C, \text{ где}$$

$$C = \frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}}$$

Найдя значение λ^∞ по табличным данным, и измерив удельную электропроводность раствора, можно вычислить концентрацию насыщенного раствора (в моль-экв/л),

$$C = (\kappa \cdot 1000) / \lambda^\infty,$$

Затем перейдя от нормальной концентрации C к молярной концентрации C_M можно вычислить растворимость (S) соли.

Поскольку удельная электропроводность растворов труднорастворимых веществ ($\kappa_{p-ра}$) часто соизмерима с электропроводностью растворителя (воды) (κ_{H_2O}), то она определяется из выражения:

$$\kappa_{p-ра} = \kappa + \kappa_{H_2O},$$

где κ – удельная электропроводность соли

Для труднорастворимых солей активности катиона и аниона практически совпадают с их концентрациями, $f \rightarrow 1$ поэтому

$$ПР = \prod_i^n C_i^{v_i}$$

где v_i – стехиометрический коэффициент иона в уравнении диссоциации;

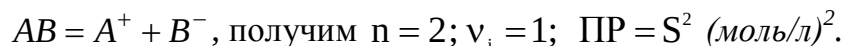
n – число видов ионов, на которые диссоциирует электролит;

C_i – концентрация иона, связанная с молярной концентрацией электролита C_M соотношением $C_i = C_M \cdot \alpha \cdot v_i$.

Так как $\alpha = 1$, то $C_i = v_i \cdot C_M = v_i \cdot S$, и произведение растворимости будет:

$$ПР = S^n \cdot \prod_i^n v_i^{v_i}.$$

Так, для труднорастворимого (бинарного) одно–одновалентного электролита, диссоциирующего по схеме



8.5 Кондуктометрическое титрование.

Кондуктометрия – это метод установления эквивалентной точки титрования, основанный на измерении электропроводности растворов.

Широко распространенный на практике, этот метод анализа не требует применения индикаторов и особенно удобен в тех случаях, когда необходимо проанализировать мутные, окрашенные или содержащие осадки растворы. Сущность метода состоит в измерении проводимости титруемого раствора как функции объема прибавляемого реагента. Точку эквивалентности находят по графику “электропроводность – объем титрующего раствора” как точку пересечения двух прямых или точку перегиба. За ходом реакции следят по изменению удельной электропроводности или сопротивления, которое связано с заменой в растворе одних ионов другими (с иной подвижностью).

Рассмотрим титрование сильной кислоты щелочью (рис. 7а). При титровании раствора кислоты (например, HCl) раствором щелочи (например, NaOH) часть ионов H^+ ($\lambda^\infty = 350 \text{ (Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2)$) заменяется на менее подвижные ионы Na^+ ($\lambda^\infty = 50,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$), поэтому электропроводность раствора падает. Так происходит до точки эквивалентности. При дальнейшем добавлении титранта в растворе, кроме ионов Na^+ , появляются свободные ионы OH^- с очень высокой подвижностью ($\lambda^\infty_{OH^-} = 198 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$), что приводит к резкому увеличению электропроводности раствора.

Рассмотрим титрование слабой кислоты щелочью (рис. 7б). На “кислотном” участке титрования электропроводность раствора растёт вследствие замещения слабо диссоциированной кислоты на её сильно диссоциированную соль. После достижения

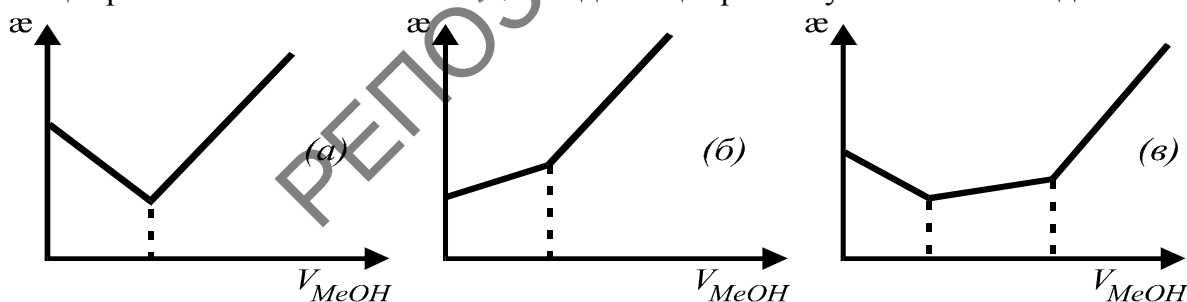


Рис. 7. Кривые кондуктометрического титрования.

(а) – титрование сильной кислоты щелочью; (б) – титрование слабой кислоты щелочью;

точки эквивалентности наблюдается более сильное увеличение электропроводности, что связано с появлением в растворе высокоподвижных ионов гидроксила. При титровании смеси слабой и сильной кислот щелочью (рис. 7в) в реакцию нейтрализации в первую очередь будет вступать сильная кислота так как в присутствии сильной кислоты диссоциация слабой будет подавлена. Только после того, как она будет полностью оттитрована, начнет реагировать слабая кислота.

ЛЕКЦИЯ 9

Электродные процессы. Понятие о скачках потенциалов и электродвижущей силе (ЭДС). Электрохимические цепи, гальванические элементы. Стандартный водородный электрод, стандартный электродный потенциал. Классификация электрохимических цепей и электродов.

9.1 Электрохимические системы. Электрод. Электрохимический потенциал. Абсолютные электродные потенциалы и электродвижущая сила.

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах включающих в себя:

- проводники второго рода – вещества, обладающие ионной проводимостью (электролиты).
- проводники первого рода – вещества, обладающие электронной проводимостью.

На границе раздела двух фаз происходит перенос электрического заряда, т.е. возникает скачок потенциала ($\Delta\phi$).

Система, состоящая из контактирующих проводников первого и второго рода, называется *электродом*.

Процессы, протекающие на границе раздела фаз проводников I и II рода в электродах, называются электродными процессами.

Электрод представляет собой систему, состоящую, как минимум, из двух фаз.

Рассмотрим, как возникает скачек потенциала – электродный потенциал — на границе раздела металл–раствор соли этого металла. При погружении металлической пластинки в раствор соли некоторая часть ионов металла с поверхности пластинки может перейти в раствор, прилегающий к поверхности пластинки. Металл заряжается отрицательно, и возникающие электростатические силы препятствуют дальнейшему протеканию этого процесса. В системе устанавливается равновесие. Возможен и обратный процесс перехода катионов металла из раствора на пластинку. Указанные процессы приводят к возникновению двойного электрического слоя и скачка потенциала.

Направление процесса переноса ионов металла определяется соотношением электрохимических потенциалов ионов ($\tilde{\mu}_i$) в фазе раствора и конденсированной фазе. Процесс идет до выравнивания электрохимических потенциалов в двух фазах.

Электрохимический потенциал состоит из двух слагаемых

$$\tilde{\mu} = \mu_{\text{хим}} + \mu_{\text{эл.}}$$

$\mu_{\text{хим.}}$ - химический потенциал который характеризует химический отклик на изменение окружения данной частицы.

$\mu_{\text{эл}}$ - электрическая составляющая электрохимического потенциала или потенциальная энергия электрического поля которая характеризует отклик на электрическое поле.

Для определенного сорта заряженных частиц (i)

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \text{ где}$$

z_i – заряд иона,

ϕ – *внутренний потенциал*, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме вглубь фазы.

Равновесие электрохимической системы характеризуется равенством электрохимических (а не химических) потенциалов заряженных частиц в различных фазах.

В равновесной системе раствор(I)/металл (II), имеем:

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II}.$$

В неравновесной системе работа переноса одного моль-экв. ионов из фазы I в фазу II равна

$$\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II}.$$

Так как $\tilde{\mu}_i^I = \mu_i^{ol} + RT \ln a_i + z_i F \varphi_1$ (для ионов в растворе); , то $\tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^{oll} + z_i F \varphi_2$ (для ионов в металле).

$$\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^{ol} - \mu_i^{oll} + RT \ln a_i + z_i F (\varphi_1 - \varphi_2),$$

В равновесии, с учетом (1), имеем:

$$-(\mu_i^{ol} - \mu_i^{oll}) = RT \ln a_i + z_i F (\varphi_1 - \varphi_2),$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi = \frac{\mu_i^{ol} - \mu_i^{oll}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i,$$

где $\Delta\varphi$ – скачок на границе раздела фаз (абсолютный электродный потенциал). Обозначим

$$\frac{\mu_i^{ol} - \mu_i^{oll}}{z_i \cdot F} = \Delta\varphi^0,$$

где $\Delta\varphi^0$ - скачок потенциала на границе раздела фаз при $a_i = 1$ (стандартный электродный потенциал).

Стандартный потенциал представляет собой величину, характерную для данного электродного процесса. Он зависит от температуры и природы электрода. Тогда для электрода типа Me^{z+}/Me :

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a_i. \quad (1)$$

Скачок потенциала возникает и на границе раздела двух растворов, это диффузионный потенциал $\Delta\varphi_{диф}$.

В общем виде (для любого типа электродов):

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\prod_i (a_i)^{v_i}_{\text{окисл.форм.}}}{\prod_j (a_j)^{v_j}_{\text{восстановл.форм.}}} \quad (2)$$

или для 298 К

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{0,059}{z_i} \lg \frac{\prod_i (a_i)^{v_i}_{\text{окисл.форм.}}}{\prod_j (a_j)^{v_j}_{\text{восстановл.форм.}}}$$

Следует помнить, что если в электродной реакции учувствуют газы, то активность принимается равной парциальному давлению; для конденсированной фазы постоянного состава состава, $a=1$.

Уравнения (1), (2), называют **уравнениями Нернста** для электродного потенциала. Разность электрических потенциалов экспериментально можно измерить только между двумя точками одной и той же фазы где $\mu_i = const$. При перемещении элементарного заряда между двумя точками, находящимися в разных фазах, кроме электрической, должна совершаться работа, связанная с изменением химического окружения заряда. Величина этой химической составляющей работы не поддается определению, поэтому абсолютное значение электродного потенциала $\Delta\varphi_{эл}$ измерить невозможно. Опытным путем можно определить только величину ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов.

Правила записи электродов и электрохимических цепей.

Системы, состоящие из двух и более электродов, соединенные особым образом и способные производить электрическую работу, т. е. служить источником электрической энергии, называются *гальваническими элементами*.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС ГЭ) это сумма скачков электродных потенциалов на всех границах раздела фаз в условии равновесия (ток во внешней цепи равен нулю).

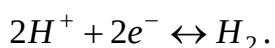
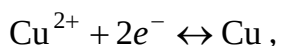
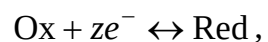
а) Для электродов приняты следующие правила записи: вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу (газ или твердое вещество).

Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми.

Например,



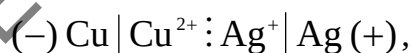
Уравнение электродной реакции для отдельного электрода записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, справа – вещества в восстановленной форме:



б) При записи гальванических элементов слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал; растворы обоих электродов отделяются друг от друга вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом, и двумя сплошными линиями, если между растворами находится солевой мостик, например, насыщенный раствор KCl, с помощью которого устраняется диффузионный потенциал. Таким образом, справа всегда указывается положительно заряженный электрод, слева – отрицательно заряженный.

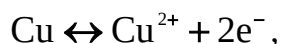
В качестве примера электрохимической цепи, рассмотрим гальванический элемент, состоящий из серебряного $\text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, $\varphi^0 = 0,799\text{В}$ и медного $\text{CuSO}_4 | \text{Cu}$,

$\varphi^0 = 0,521\text{В}$ электродов. Схематически рассматриваемый элемент записывается в следующем виде:

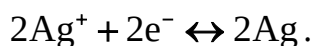


где сплошная вертикальная линия обозначает границу раздела металл–раствор, а вертикальная пунктирная – границу раздела раствор–раствор.

В результате работы элемента на медном электроде будет происходить процесс окисления:



а на серебряном электроде процесс восстановления:



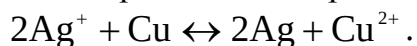
Процессы окисления и восстановления в гальваническом элементе пространственно разделены.

Электрод, на котором протекает *процесс окисления*, называется **анодом** ($\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$).

Электрод, на котором протекает *процесс восстановления*, называется **катодом** ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$).

Реакции на катоде и аноде называются *электродными реакциями*.

Суммарный химический процесс, протекающий в гальваническом элементе, складывается из электродных процессов и выражается уравнением:



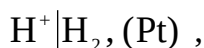
Если электродные процессы и химическая реакция в гальваническом элементе могут быть осуществлены в прямом (при работе элемента) и обратном (при пропускании электрического тока через элемент) направлениях, то такие электроды и гальванический элемент носят название *обратимых*.

В дальнейшем будут рассматриваться только обратимые электроды и гальванические элементы.

9.2 Стандартный водородный электрод. Электродный потенциал.

Можно с высокой точностью измерить ЭДС цепи, составленной из двух электродов. Однако нельзя ни измерить, ни вычислить абсолютную разность потенциалов $\Delta\phi$ на границе металл–раствор. Для практических целей достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциалы различных электродов, отнесенные к потенциалу некоторого электрода, выбранного за стандартный.

В качестве *условно-нулевого* потенциала выбран потенциал стандартного водородного электрода:



в котором давление продуваемого водорода равно 1 атм, а активность ионов водорода в растворе равна единице (рис. 1). При любых температурах $\phi^0_{\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{Pt})} = 0$.

Электродная реакция для водородного электрода записывается в следующем виде:

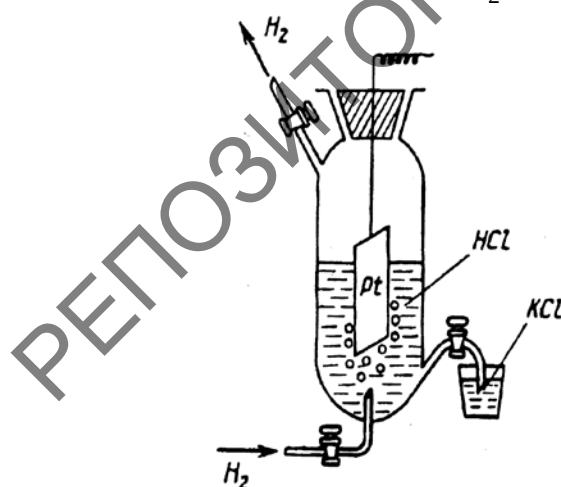


Рис. 1. Общий вид водородного электрода.

За электродный потенциал любого электрода решили принимать ЭДС цепи, составленной из рассматриваемого электрода и стандартного водородного электрода. При этом справа в цепи расположен рассматриваемый электрод, а слева – стандартный водородный электрод.

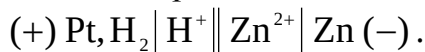
Пример 9.1. Составить ГЭ для определения стандартного электродного потенциала электродов Cu^{2+}/Cu и Zn^{2+}/Zn .

1). Составим гальванический элемент из стандартного водородного и медного электродов:



Суммарная потенциалообразующая реакция: $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$, т.е. перенос электронов в цепи происходит слева направо (от левого электрода к правому). При стандартных условиях $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, ЭДС этого элемента составит $E = 0,337 \text{ В}$. Следовательно, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,337 \text{ В}$.

2). Аналогичным образом оставим гальванический элемент из стандартного водородного и цинкового электродов:



Суммарная реакция: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, т.е. перенос электронов в цепи происходит справа налево. При стандартных условиях $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}.$$

9.3 Уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента.

Электрической характеристикой электрода является *электродный потенциал*, а гальванического элемента (электрохимической цепи) - *электродвижущая сила (ЭДС)*,

ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи в отсутствии диффузионного потенциала соответствует разности потенциалов правого (положительного) и левого (отрицательного) электродов и всегда положительна.

ЭДС гальванического элемента



равна:

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

где a_{Ag^+} и $a_{\text{Cu}^{2+}}$ - активности ионов Ag^+ и Cu^{2+} в растворах их солей.

Обозначим

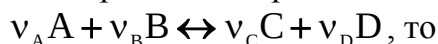
$$E^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ},$$

где E° - стандартная ЭДС гальванического элемента. Тогда

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (3)$$

Уравнение (3) носит название *уравнения Нернста для ЭДС гальванического элемента*.

Если в гальваническом элементе протекает обратимая химическая реакция



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad (4)$$

где

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_B^{\nu_B} \cdot a_A^{\nu_A}}$$

Уравнение Нернста в форме (4) применимо для расчета ЭДС любого гальванического элемента (по суммарной химической реакции) и потенциала любого электрода (по электродной реакции). ЭДС связана с термодинамическими характеристиками реакции. Известно, что

$$\Delta G = -zFE.$$

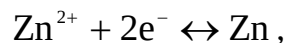
9.4 Классификация обратимых электродов.

Классификация обратимых электродов основана на свойствах веществ, участвующих в потенциалопределяющих процессах.

1. Электроды первого рода.

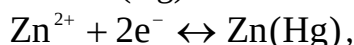
Электроды первого рода – это металлические электроды, обратимые относительно катионов (в том числе амальгамные) ($\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$) и металлоидные, электроды обратимые относительно анионов ($\text{Se}^{2-}|\text{Se}$).

Если электрод обратим относительно катиона Zn^{2+}/Zn , то для него можно записать:



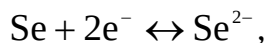
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Для амальгамного электрода $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$:



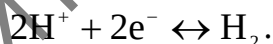
$$E = E^0 + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}(\text{Hg})}}.$$

Если электрод обратим относительно аниона, то



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Se}^{2-}}}.$$

К электродам первого рода относятся также *газовые* электроды (водородный $\text{H}^+|\text{H}_2(\text{Pt})$, хлорный $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2(\text{Pt})$ и др.). Они могут быть обратимы по отношению к катиону (H^+) или аниону (Cl^-). Например, водородный электрод обратим по отношению к катиону. Уравнение электродного процесса для него может быть записано в виде:

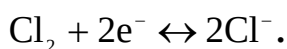


Потенциал водородного электрода определяется выражением

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}},$$

и может быть связан с pH раствора.

Для хлорного электрода $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2(\text{Pt})$ с потенциалопределяющей реакцией



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Металл (Pt) в газовых электродах необходим для создания контакта между газом и раствором, должен быть инертен по отношению к веществам, находящимся в растворе, и способен катализировать только один потенциалопределяющий процесс.

2. Электроды второго рода.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимого соединения, а в растворе находятся анионы, одноименные с анионами, содержащимися в этом труднорастворимом соединении.

Рассмотрим в качестве примера *хлорсеребряный электрод*, представляющий собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор содержащий ионы Cl^- :



В потенциалоопределяющей реакции на этом электроде принимают участие как катионы, так и анионы. Электрохимическому процессу



сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению AgCl :



Суммарное уравнение реакции, согласно которой электрод обратим относительно аниона записывается в виде:



Реакции (7) соответствует следующее выражение для расчета электродного потенциала:

$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (8)$$

Хлорсеребряный электрод можно рассматривать и как электрод первого рода, обратимый относительно катиона (реакция 6). У такого электрода активность ионов серебра в растворе определяется растворимостью AgCl . Потенциал электрода равен

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (9)$$

Для труднорастворимой соли AgCl

$$a_{\text{Ag}^+} = \text{ПП} / a_{\text{Cl}^-} \quad (10)$$

Подставив выражение (10) в (9), получим:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (11)$$

Выражения (8) и (11) определяют одно и тоже значение E .

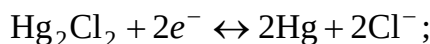
$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Откуда видно, что связь стандартных потенциалов соответствующих электродов I и II рода определяется уравнением

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ}$$

Последнее выражение позволяет определить ПП труднорастворимого соединения по значениям стандартных электродных потенциалов.

Другим примером электрода второго рода является *каломельный электрод* (рис. 2), состоящий из ртути, покрытой пастой, содержащей каломель Hg_2Cl_2 , и соприкасающейся с раствором KCl : $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. Потенциалоопределяющая реакция:



потенциал каломельного электрода определяется выражением

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

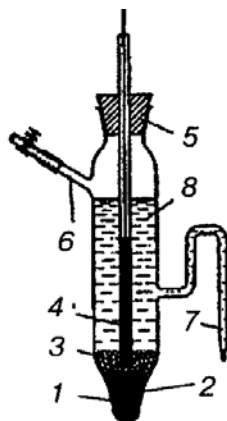


Рис. 2. Каломельный электрод.

1 — ртуть, 2 — платиновая проволока, 3 — паста из каломели, 4 — стеклянная трубка, 5 — пробка, 6 — боковая трубка, 7 — сифон, 8 — раствор KCl.

По концентрации применяемого раствора KCl различают 0,1 н., 1 н. и насыщенный каломельные электроды. Последний используется наиболее широко.

Вследствие стабильности своих потенциалов, электроды второго рода используются как электроды сравнения при потенциометрических измерениях.

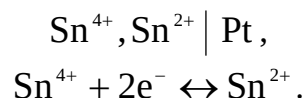
3. Окислительно-восстановительные электроды.

Все электроды, которым соответствуют потенциалопределяющие реакции с участием электронов, являются окислительно-восстановительными системами. Однако принято в особую группу выделять электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых не участвуют простые вещества — газы, металлы. Их называют окислительно-восстановительными (редокс-электроды).

Эти окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платина), погруженного в раствор, содержащего вещества с различной степенью окисления (Red и Ox).

Металл обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесия в системе. Его роль сводится к подводу и отводу электронов к веществам, реагирующим на поверхности электрода.

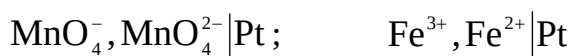
В общем виде схема электрода и уравнение электродной реакции будут, например, следующими:



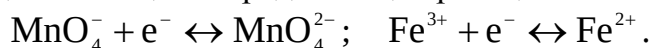
Потенциал редокс-электрода определяется по уравнению

$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}} = E^0_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

К окислительно-восстановительным относятся в первую очередь электроды, в которых Ox и Red являются ионами, а электродная реакция состоит в перемене их заряда. Например, системам



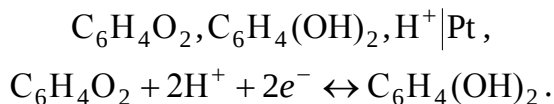
соответствуют следующие потенциалопределяющие реакции:



Кроме рассмотренных, относительно простых редокс-электродов, существует более сложные окислительно-восстановительные электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых участвуют ионы H^+ и молекулы воды.

Наиболее используемым из таких электродов на практике является *хингидронный электрод*, представляющий собой платиновую пластинку, погруженную в исследуемый раствор, в котором содержится небольшое количество хингидрона (ХГ) – эквимолекулярного соединения хинона и гидрохинона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

В воде это соединение малорастворимо и распадается на хинон $C_6H_4O_2$ (Х) и гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ (ГХ). Схема электрода и потенциаопределяющая реакция будут следующими:



Потенциал хингидронного электрода равен

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X a_{H^+}^2}{a_{ГХ}} = E_{ХГ}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_X a_{H^+}}{a_{ГХ}},$$

где a_X и $a_{ГХ}$ – активности хинона и гидрохинона. Так как хинон и гидрохинон малорастворимы, то их активности можно принять равными концентрациям, а поскольку последние равны между собой, то $a_X = a_{ГХ}$. Тогда

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}.$$

С учетом того, что $pH = -\lg a_{H^+} = -\frac{1}{2,303} \ln a_{H^+}$, получаем

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} pH,$$

т. о. хингидронный электрод может быть использован для определения pH:

$$pH = \frac{F \cdot (E_{ХГ}^{\circ} - E_{ХГ})}{2,303RT} = \frac{F \cdot (E_{ХГ}^{\circ} - E_{э.с.} - E)}{2,303RT}, \text{ если } E = E_{ХГ} - E_{э.с.}$$

где $E_{э.с.}$ – потенциал электрода сравнения,

E – ЭДС гальванического элемента, составленного из электрода сравнения и хингидронного электрода.

Хингидронный электрод может быть использован для измерения pH кислых и слабощелочных растворов (до $pH = 8$), не содержащих окислителей и восстановителей. Достоинством электрода является простота устройства и быстрое установление равновесного потенциала.

Пример 9.2. Определить pH раствора, если при 298 К ЭДС элемента

$Hg | Hg_2Cl_2(тв) | KCl(0,1н.) | H^+(pH = x), \text{ хингидрон} | Pt$ равна 0,15 В. Стандартный потенциал хингидронного электрода при этой температуре равен 0,699 В, потенциал каломельного электрода - 0,337 В.

Решение.

$$E = E_{Х,ГХ} - E_{калом.} = \left(E_{Х,ГХ}^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} pH \right) - E_{калом.};$$

$$\frac{2,303RT}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,31451 \cdot 298}{96485} = 0,059 \text{ В};$$

$$pH = \frac{E_{Х,ГХ}^{\circ} - E_{калом.} - E}{0,059} = \frac{0,699 - 0,337 - 0,15}{0,059} = 3,6.$$

Для геологии важно, что величина окислительно–восстановительного потенциала в природных водах отражает равновесное окислительно-восстановительное состояние всех находящихся в данной воде систем, содержащих элементы с переменной валентностью. Поэтому величина электродного потенциала служит наиболее общим показателем окислительно-восстановительного режима вод и отражает условия их формирования. Так, восходящие минеральные воды характеризуются обычным восстановительным состоянием, а в зоне выветривания происходят окислительные процессы. На величину редокс–потенциала вод большое влияние оказывает соприкосновение их с кислородом — основным окисляющим фактором земной поверхности. Наиболее восстановленными из природных вод оказались горячие воды Пятигорска, а наиболее окисленными — природные воды, доступные воздействию кислорода воздуха, например, нарзан из каптажного колодца в Кисловодске.

9.4 Классификация электрохимических цепей.

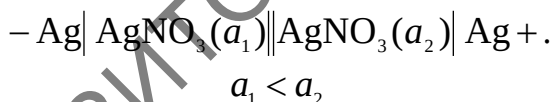
Гальванические элементы классифицируют по двум признакам:

1. По характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия гальванического элемента. Это или химическая реакция, или процесс выравнивания концентраций двух растворов одного и того же электролита. По этому признаку элементы делятся на химические, концентрационные и физические.

Концентрационные цепи.

Концентрационные электрохимические цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциями. Физические и химические свойства материала электродов одинаковы, но активности одного (или нескольких) участников реакции на каждом из электродов различны.

Примером концентрационной цепи может служить следующий гальванический элемент:



ЭДС цепи определяется следующим образом:

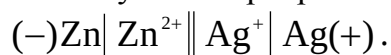
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_2)}{(a_1)}.$$

В уравнение Нернста для ЭДС цепи не входят стандартные электродные потенциалы, так как они одинаковы. По результатам измерений ЭДС такой цепи и известной активности компонента в одном электроде можно рассчитать активность компонента в другом электроде.

Химические цепи.

Химические цепи состоят из электродов, потенциалопределяющие реакции которых различны. Электроды в таких системах отличаются и по физическим, и по химическим свойствам.

Электрическая энергия возникает за счет энергии суммарной химической реакции. Химические цепи разнообразны по природе и свойствам электродов, из которых они состоят. Примером такой цепи может служить серебряно-цинковый элемент:



Уравнения потенциалопределяющих электродных реакций:



Суммарная реакция в цепи



ЭДС элемента по уравнению Нернста равна

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

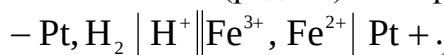
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ag}^+}^2;$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

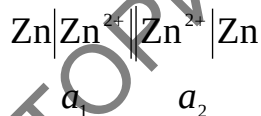
Важным частным случаем химических цепей являются цепи, в которых хотя бы один из электродов является *окислительно-восстановительным*. Электрический ток в таких цепях возникает за счет реакций окисления и восстановления, протекающих в растворе. Примером такой цепи является цепь, составленная из стандартного водородного электрода и железного окислительно-восстановительного (редокс) электрода:



2. Гальванические элементы классифицируются так же по наличию или отсутствию жидкостного соединения между двумя растворами гальванического элемента. По этому признаку элементы делят на цепи с переносом и цепи без переноса ионов.

Цепь с переносом

Цепь с переносом – это цепь с жидкостной границей. Например:



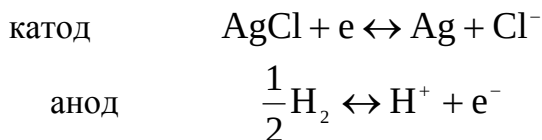
или



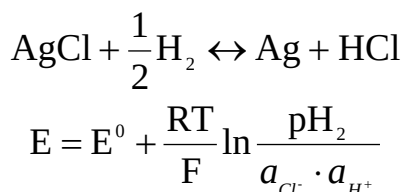
В состав электродов входят растворы различной природы или различной концентрации. Контакт между двумя растворами обеспечивается с помощью специальных приспособлений, например, *солевым мостиком*, состоящим из трубки, заполненной смесью влажного желеобразного вещества агар-агара с солью сильного электролита (KCl). Диффузионный потенциал на границе раздела раствор-раствор в этом случае устраняется.

Цепь без переноса

Цепь без переноса – это цепь без жидкостной границы. Например, $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{AgCl}, \text{Ag} +$. В этой цепи на электродах протекают следующие реакции:



Суммарная реакция



Поскольку электролит является общим для обоих электродов, диффузионный потенциал в таких цепях не возникает.

ЛЕКЦИЯ 10

Основные понятия химической кинетики. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций. Методы определения порядка реакции. Влияние температуры на скорость реакции.

Кинетика сложных реакций.

10.1 Основные понятия химической кинетики.

Для исследования химических процессов обычно применяют два метода: термодинамический и кинетический. Их взаимодополнение иллюстрирует следующий пример. Иногда термодинамически реакция возможна, но вместе с тем эта реакция протекает бесконечно медленно, и тогда с точки зрения практики можно сказать, что она невозможна. Поэтому необходимо изучать кинетику химических реакций.

Пример 1:

Известно, что углерод существует в двух модификациях (графит и алмаз). При стандартных условиях кристаллическая решетка углерода существует в виде графита (гексагональная структура). При высоких давлениях и температурах устойчив алмаз (кубическая кристаллическая структура). Поэтому если при высоких температурах и давлениях графит перевести в алмаз, а затем произвести резкую закалку, то структура алмаза будет сохраняться при нормальных условиях. Он не успеет перейти в графит при быстрой закалке. Таким образом при стандартных условиях алмаз находится в метастабильном (квазиравновесном) состоянии, так как равновесным в этом случае является структура графита. С точки зрения термодинамики при этих условиях алмаз должен превращаться в графит ($\Delta G_{\text{ф.п.}} < 0$), но этот процесс протекает бесконечно медленно. (Перестройка алмаза в графит должна протекать с перемещением атомов, а при комнатной температуре такое перемещение атомов почти невозможно). Если же алмаз нагреть до 1000°C в вакууме, то процесс сильно ускоряется, и алмаз все же переходит в графит. Особенно быстро этот процесс протекает в присутствии металлического железа, поэтому алмазным инструментом нельзя обрабатывать сплавы на основе железа.

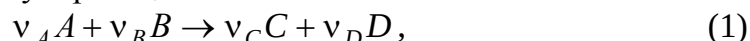
Пример 2:

Для процесса окисления всех органических веществ кислородом воздуха до CO_2 и H_2O $\Delta G \ll 0$. Однако в природе, например, залежи нефти остаются неизменными длительное время. Дело в том, что в этом случае процесс окисления протекает просто очень медленно.

Рассмотренная нами ранее химическая термодинамика не изучает скорости реакции, а для химической кинетики именно они являются предметом исследования.

Химической кинетикой называют учение о скоростях и механизмах химических реакций.

Рассмотрим гомогенную реакцию



где A и B – исходные вещества, C и D – продукты реакции; ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Поскольку в реакции участвует несколько веществ, то можно говорить как о скорости реакции в целом, так и о скорости реакции по данному веществу.

Скоростью реакции по данному веществу i называется изменение числа молей i -го вещества в единице объема за единицу времени:

$$w_i = \pm \frac{dn_i}{V \cdot dt} \quad (2)$$

Если объем системы не изменяется в ходе реакции ($V = \text{const}$), то

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}, \quad (3)$$

где $C_i = (n_i/V)$ — молярная концентрация i -го вещества.

В процессе реакции концентрация исходных веществ уменьшается ($dC_i/dt < 0$), а концентрация продуктов реакции увеличивается ($dC_i/dt > 0$). Так как скорость реакции всегда величина положительная, то в уравнениях для скорости реакции (2) и (3) знак “+” относится к продуктам реакции, а знак “-” к исходным веществам.

Скорость реакции в целом равна скорости реакции по данным веществам, деленной на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Для реакции (1) имеем:

$$w = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{dt}$$

В химической кинетике также различают

- 1) истинную (или мгновенную) скорость реакции в момент времени t , равную $w = \pm \frac{dC}{dt}$
- 2) среднюю скорость реакции за промежуток времени Δt , равную

$$w = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Выясним, как можно рассчитать W_p в некоторый момент времени t_1 графически. Для этого на основании экспериментальных данных строятся кинетические кривые.

Кинетическая кривая – зависимость концентрации участвующих в реакции веществ от времени.

Эти кривые для исходных веществ имеют вид убывающих функций, а для продуктов реакции – вид возрастающих функций.

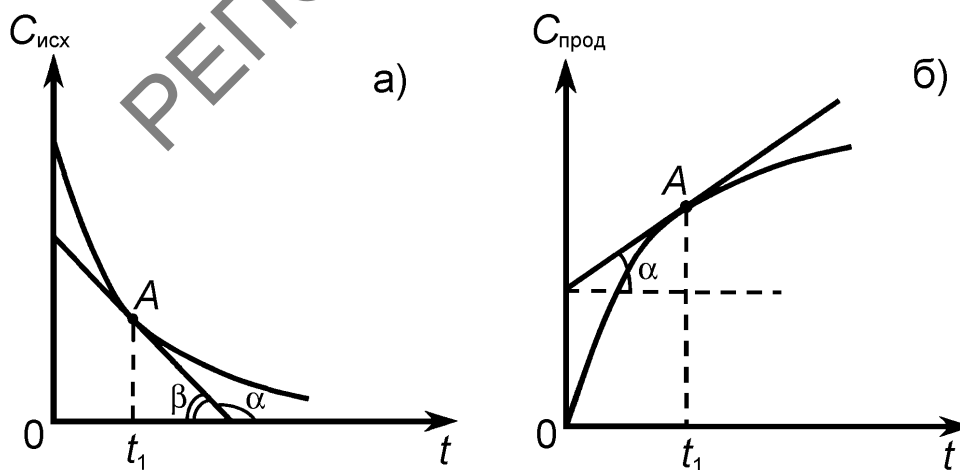


Рис. 1. Зависимость концентрации (C) исходного вещества (а) и продукта реакции (б) от времени (t)

Рассмотрим, как определить скорость реакции по данному веществу (w_i) в момент времени (t_1), исходя из соответствующих кинетических кривых. Данному времени (t_1) соответствует точка А на кинетических кривых. Если провести касательные к данным

кривым в точке А, то, как следует из геометрического смысла производной $\frac{dC_i}{dt}$, скорость – это тангенс угла наклона касательных к положительному направлению оси t . Он будет численно равен производной от концентрации по времени в точке $t = t_1$. Таким образом, истинная скорость реакции

– по кинетической кривой для исходных веществ будет:

$$w_i = - \frac{dC_{i\text{исх}}}{dt} = - \operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta,$$

– по кинетической кривой для продуктов реакции:

$$w_i = + \frac{dC_{i\text{прод}}}{dt} = \operatorname{tg} \alpha$$

Механизм химической реакции называют совокупность элементарных процессов через которые проходит эта реакция.

Практически все реакции в природе являются сложными, т.е. состоят из совокупности элементарных стадий. Экспериментально установлено, что при $T = \text{const}$ скорость сложных реакций зависит от концентрации исходных, промежуточных веществ, а иногда и от концентрации продуктов реакции и инертных веществ.

Согласно *основному постулату химической кинетики* скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению *текущих концентраций* реагирующих веществ, возведенных в некоторую степень.

Выражение для скорости сложной реакции всегда находят опытным путем. В общем случае для прямой реакции (1) можно записать

$$w = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}, \quad (4)$$

где n_1 – порядок реакции по веществу А,

n_2 – порядок реакции по веществу В,

k – константа скорости реакции, не зависящая от концентрации реагирующих веществ.

Физический смысл константы скорости состоит в том, что она численно равна скорости химической реакции при единичных концентрациях всех реагирующих веществ (например, $C_A = C_B = 1$ моль/л).

Порядок реакции по веществу определяется как показатель степени n , в которой концентрация этого вещества входит в выражение для скорости реакции, полученное опытным путем.

Общий порядок реакции равен сумме порядков по веществам,

т.е. $n = n_1 + n_2$.

Величины n_1 и n_2 совпадают со стехиометрическими коэффициентами только для простых реакций (одностадийных). Для сложных реакций $n_1 \neq \nu_A$ и $n_2 \neq \nu_B$.

Если реакция является простой, то есть протекает в одну стадию (одностадийная реакция), то при $T = \text{const}$ ее скорость пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Тогда для скорости прямой реакции (1) можно записать

$$w = k \cdot C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}, \quad (5)$$

Под **молекулярностью реакции** понимается число частиц, участвующих в элементарной стадии реакции.

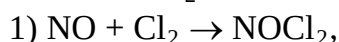
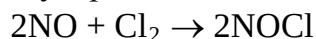
В отличие от порядка реакции, это теоретическое понятие. Молекулярность реакции – всегда целое число (1, 2 или 3) (а порядок реакции может быть целым, дробным или даже отрицательным). Молекулярность больше 3 не встречается.

Например, экспериментально показано, что

реакция $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$ – мономолекулярная,
реакция $\text{HI} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ – бимолекулярная,
реакция $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ – тримолекулярная,

где М – третья частица, участвующая в процессе рекомбинации, чтобы отвести избыток энергии и стабилизировать продукт.

Порядок и молекулярность реакции совпадают только для простых реакций или элементарных стадий сложных реакций. Например, реакция взаимодействия оксида азота (II) с хлором является сложной, протекает в две стадии, обе стадии являются бимолекулярными:



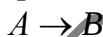
10.2 Кинетика необратимых гомогенных простых реакций.

Рассмотрим необратимые гомогенные простые реакции нулевого, первого и второго порядков.

С точки зрения формальной кинетики *необратимыми* являются такие реакции, для которых через некоторое время с начала их протекания исходные вещества не удается обнаружить аналитическими методами.

Реакции нулевого порядка.

Для реакций нулевого порядка ($n = 0$) скорость реакции постоянна и не зависит от концентрации исходных веществ. Например, для реакции



в соответствии с основным постулатом химической кинетики можно записать

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_0 \cdot (C_A)^0 = k_0. \quad (6)$$

где C_A – текущая концентрация вещества А.

Разделим переменные в уравнении (6)

$$-dC_A = k_0 dt,$$

и проинтегрируем последнее уравнение

$$\int_{C_0}^C (-dC_A) = \int_{t=0}^t k_0 dt.$$

Здесь C_0 – начальная концентрация вещества А в начальный момент времени $t = 0$, C – концентрация А в момент времени t (текущая концентрация А).

Результирующее уравнение, описывающее зависимость концентрации вещества А от времени, будет иметь вид:

$$C = C_0 - k_0 t, \quad (7)$$

или

$$k_0 = \frac{C_0 - C}{t}.$$

Единицы измерения k_0 – [концентрация·время⁻¹].

Если концентрация выражена, например, в моль/л, а время – в сек, то k_0 выражается в моль/(л·сек).

Время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в два раза, называется *периодом (временем) полупревращения*. Оно обозначается $t_{1/2}$.

Для реакции нулевого порядка

$$t_{1/2} = \frac{C_0 - 0.5 \cdot C_0}{t} = \frac{C_0}{2k_0},$$

т.е. время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации вещества (при увеличении C_0 в 2 раза, $t_{1/2}$ увеличивается в 2 раза).

Зависимость текущей концентрации вещества A от времени имеет линейный характер. Она представлена на рис. 2.

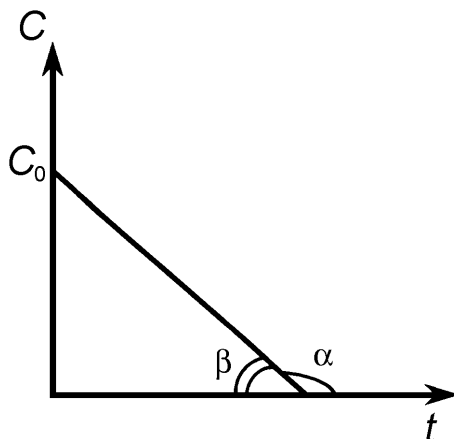
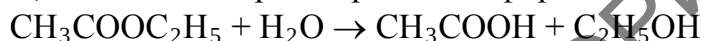


Рис. 2

Реакции нулевого порядка имеют место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его из другой фазы. Например, реакция омыления эфира водой может протекать по нулевому порядку при условии, что взаимная растворимость эфира и воды малы,

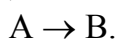


и при уменьшении концентрации эфира в воде из эфирного слоя каждый раз поступает его новая порция.

Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул (фотосинтез).

Реакции первого порядка.

Рассмотрим реакцию первого порядка



Скорость этой реакции описывается уравнением

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A. \quad (8)$$

Разделим переменные в уравнении (8)

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt,$$

проинтегрируем последнее уравнение

$$\int_{C_0}^C \left(-\frac{dC_A}{C_A}\right) = \int_{C_0}^C -d \ln C_A = \int_{t=0}^t k_1 dt,$$

где C_0 – начальная концентрация вещества A в начальный момент времени $t = 0$,

C – текущая концентрация A в момент времени t .

Результирующее уравнение имеет вид:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t, \quad (9)$$

или

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t$$

Отсюда

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

т. е. концентрация вещества A в ходе реакции уменьшается экспоненциально (рис. 3).

Очевидно, что концентрация продуктов нарастает тоже по экспоненте.

Единица измерения константы скорости реакции первого порядка – [время⁻¹]:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \text{ [например, с}^{-1} \text{ или мин}^{-1}\text{]}.$$

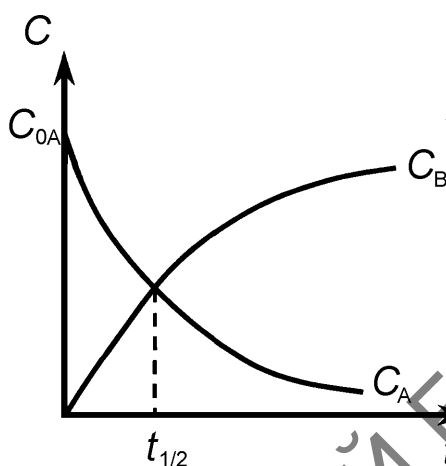


Рис. 3.

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества – этот факт характерен только для реакций первого порядка и может служить признаком, определяющим этот тип реакций

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{0.5 \cdot C_0} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Зависимость логарифма концентрации вещества A от времени имеет линейный характер, что следует из уравнения (9), и представлена на рис 4.

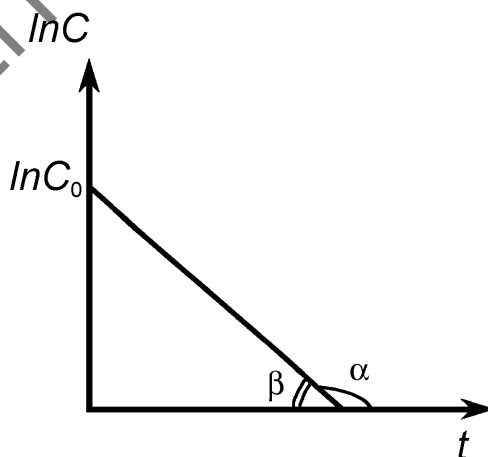


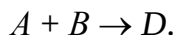
Рис. 4.

$$(\operatorname{tg} \alpha = -k_1 \text{ или } k_1 = \operatorname{tg} \beta)$$

По наклону прямой можно определить k_1 . К числу односторонних реакций первого порядка относятся реакции радиоактивного распада, некоторые реакции разложения сложных веществ (карбонатов, кристаллогидратов) при их нагревании, реакции изомеризации и др.

Реакции второго порядка.

Рассмотрим реакцию второго порядка



Скорость этой реакции, в соответствии с основным постулатом химической кинетики, описывается уравнением

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad (10)$$

Если начальные концентрации веществ A и B равны ($C_{0A} = C_{0B} = C_0$), тогда реакция может быть представлена в виде

$$2A \rightarrow D.$$
$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

Разделим переменные:

$$-\frac{dC}{C^2} = k_2 dt$$

и проинтегрируем

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k_2 \int_{t=0}^t dt$$

Для нахождения интеграла используем формулы:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + const$$
$$\int \frac{dx}{x^n} = -\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{x^{n-1}} + const$$

Получим

$$\left. \frac{1}{C} \right|_{C_0}^C = k_2 t \Big|_0^t$$

Следовательно

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (11)$$

Отсюда

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} \quad (12)$$

Единица измерения константы скорости реакции второго порядка – [концентрация⁻¹·время⁻¹].

Если концентрация выражена в моль/л, а время – в сек, то k_2 выражается в [л/(моль·сек)].

Время полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации веществ:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0}. \quad (13)$$

Зависимость обратной концентрации вещества A от времени имеет линейный характер, что следует из уравнения (11). Она представлена на рис. 5. Эта зависимость дает возможность определить k_2 ($k_2 = \operatorname{tg} \alpha$).

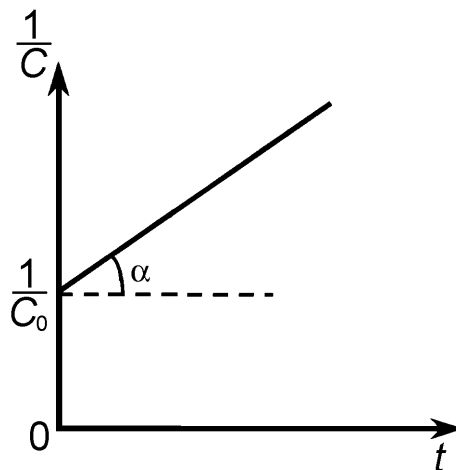


Рис. 5. К расчету константы скорости реакции второго порядка.

В случае, когда для реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации реагирующих веществ не равны ($C_{0A} \neq C_{0B}$), уравнение для константы скорости принимает следующий вид:

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B}C_A}{C_{0A}C_B}, \quad (14)$$

где C_A и C_B – текущие концентрации веществ A и B в момент времени t .

Необратимые реакции n-ого порядка (кроме $n = 1$).

Аналогичный подход применяется к выводу кинетических уравнений для константы скорости реакций более высоких порядков. Можно показать, что для реакции типа



при условии $C_{0A} = C_{0B} = C_{0C} = \dots$ константа скорости определяется уравнением

$$k_n = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (15)$$

Отсюда для времени полупревращения получим

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot C_0^{n-1} \cdot k_n} \quad \text{или}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}$$

10.3 Кинетика сложных реакций.

В отличие от простых (одностадийных) реакций, механизм которых совпадает со стехиометрическим уравнением реакции, подавляющее большинство химических реакций является сложными, т.е. протекает через ряд последовательных и (или) параллельных стадий, при этом некоторые стадии протекают с участием промежуточных веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции. То есть в случае сложных реакций в системе протекают две или большее количество реакций.

В основе описание кинетики сложных реакций лежат: а) **принцип независимости протекания реакций**, б) **принцип лимитирующей стадии**.

Согласно принципу независимости протекания реакций “если в системе одновременно протекает несколько реакций, то каждая из них независима от остальных и скорость ее прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ”.

Однако принцип независимости протекания реакций не является таким же общим положением как основной постулат химической кинетики. Он не применим, например, к сопряженным реакциям.

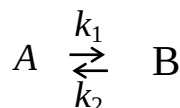
Рассмотрим некоторые сложные реакции.

Обратимые реакции.

Обратимыми называются реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества.

В системах, в которых протекают такие реакции, через некоторое время достигается состояние химического равновесия.

Обратимые реакции – это реакции типа:



Простейший случай – это реакция первого порядка.

Реакция идет до установления равновесия, при котором

$$w_{\text{прямой}} = w_{\text{обр.}}, \text{ т.е. } k_1 C_A = k_2 C_B$$

В состоянии равновесия

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} = K_{\text{равн.}}$$

Поскольку вещество *A* расходуется в прямой реакции и образуется в обратной, то суммарная скорость по изменению концентрации вещества *A* со временем описывается следующим уравнением

$$-\frac{dC_A}{dt} = w_1 - w_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot (C_{0A} - C_B) - k_2 \cdot C_B = \frac{dC_B}{dt}, \quad (16)$$

где w_1 и w_2 – скорости прямой и обратной реакций, соответственно;

C_{0A} – начальная концентрация вещества *A* (начальная концентрация вещества *B* принята равной нулю);

C_A и C_B – текущие концентрации веществ *A* и *B* в момент времени t (рис. 6).

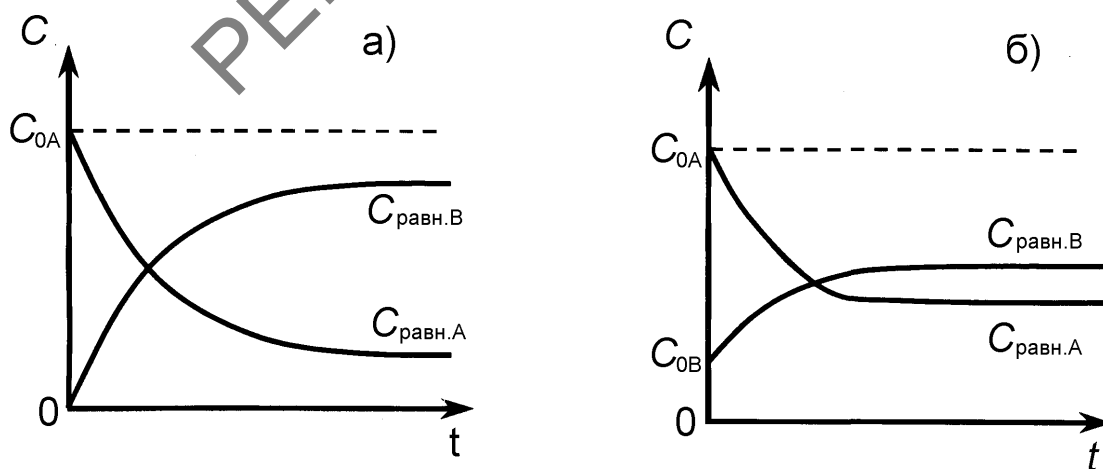


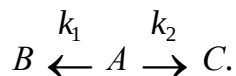
Рис. 6. Кинетические кривые для обратимой реакции

а) $C_{0B} = 0$, б) $C_{0B} \neq 0$.

Параллельные реакции.

Параллельными называют реакции, в которых одни и те же исходные вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях.

В простейшем случае это реакции типа



Обе реакции являются необратимыми реакциями первого порядка. Суммарная скорость расщепления вещества A равна

$$-\frac{dC_A}{dt} = w_1 + w_2 = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A, \quad (17)$$

где w_1 и w_2 – скорости превращения вещества A в вещества B и C , соответственно.

После интегрирования уравнения (17) получаем

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A}}{C}. \quad (18)$$

По уравнению (18) можно рассчитать сумму констант $(k_1 + k_2)$. Чтобы разделить эту сумму на отдельные составляющие, необходимо использовать еще одно уравнение, дающее отношение констант в некоторый момент времени t . Очевидно, что в любой момент времени

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (19)$$

где C_B и C_C – текущие концентрации веществ B и C . Решая систему уравнений (18) и (19), можно найти значения констант скорости по отдельности.

Кинетические кривые для рассматриваемого случая показаны на рис. 7.

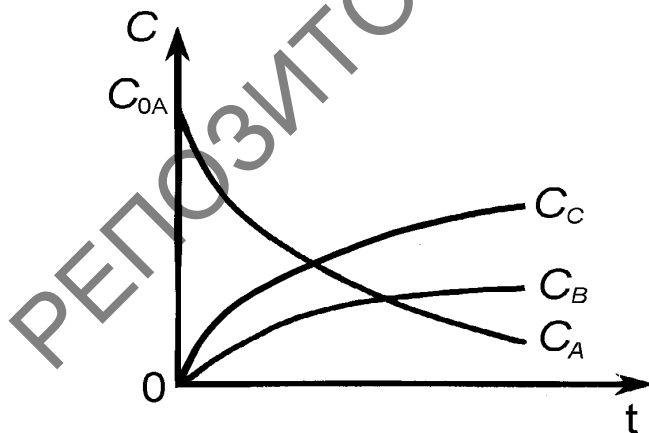
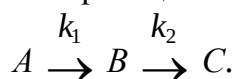


Рис. 7.

Последовательные реакции.

К последовательным реакциям относят реакции типа:



Вещество B образуется из A (константа k_1) и расходуется на образование C (константа k_2), обе реакции являются необратимыми реакциями первого порядка.

Рассматриваемая реакция является двухстадийной с образованием промежуточного соединения.

Скорость первой стадии $w_1 = k_1 C_A$, скорость второй стадии $w_2 = k_2 C_B$.

Скорость реакции можно выразить через изменение концентраций всех участников реакции:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

Кинетические кривые для рассматриваемого случая показаны на рис. 8.

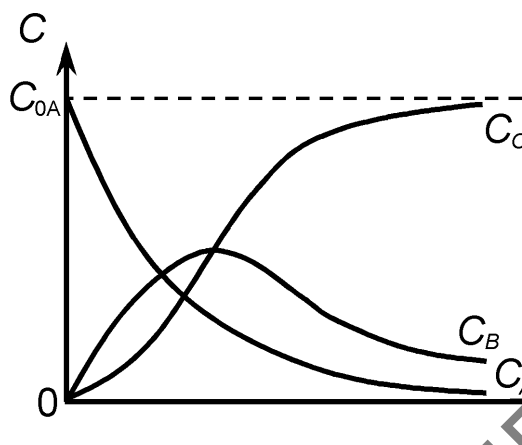


Рис. 8.

Скорость всего процесса будет определяться лимитирующей стадией сложной реакции. Положение максимума на кривой « C_B » (и точки перегиба на кривой « C_C ») определяются соотношением величин k_1 и k_2 .

а) если $k_1 \gg k_2$, промежуточный продукт B будет устойчив и может быть достигнута концентрация C_B , соизмеримая с C_A ; продукт C образуется с малой скоростью.

б) если $k_2 \gg k_1$, промежуточный продукт B – неустойчив, его концентрация C_B – мала, но высока скорость образования продукта C .

Понятие о лимитирующей стадии.

Нередко скорость сложной химической реакции может зависеть только от скорости одной из ее стадий. Эту стадию называют *лимитирующей* (т. е. определяющей скорость всей реакции в целом).

Принцип лимитирующей стадии – скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии, суммарная скорость параллельных реакций определяется скоростью наиболее быстрой стадии.

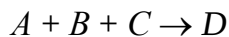
10.4 Методы определения порядка реакции.

На практике исследование скорости химических реакций начинают с определения порядков этой реакции по каждому из реагирующих веществ и (или) порядка реакции в целом. Для реакции с участием нескольких веществ определить $n = \sum n_i$ можно только поэтапно, определяя порядки по отдельным веществам. Для этого используется метод избытка (метод изоляции, метод Оствальда), а затем определяют n_i любым из описанных ниже методов.

Метод изоляции или метод избытка.

Если в исследуемой реакции участвуют несколько реагирующих веществ, то общий порядок реакции $n = \sum n_i$, где n_i – порядок по каждому из участников. Частный порядок n_i

можно определить, взяв все вещества, кроме данного, взять в большом избытке. Так, в случае реакции



скорость равна

$$w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}.$$

Если вещества B и C взяты в большом избытке, то при протекании реакции их концентрации практически не изменяются, т.е.

$$k C_B^{n_2} C_C^{n_3} = \text{const} = k'.$$

И

$$w = k' C_A^{n_1}.$$

Тогда, определив порядки реакции по каждому из реагирующих веществ, можно найти общий порядок реакции:

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

Метод подстановки.

Этот метод заключается в том, что опытные результаты – текущие концентрации веществ в моменты времени t – последовательно подставляются в интегральные кинетические уравнения реакций нулевого (7), первого (9), второго (12 или 14) порядков и определяется, какое из уравнений дает практически постоянную величину константы скорости. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Графический вариант метода подстановки.

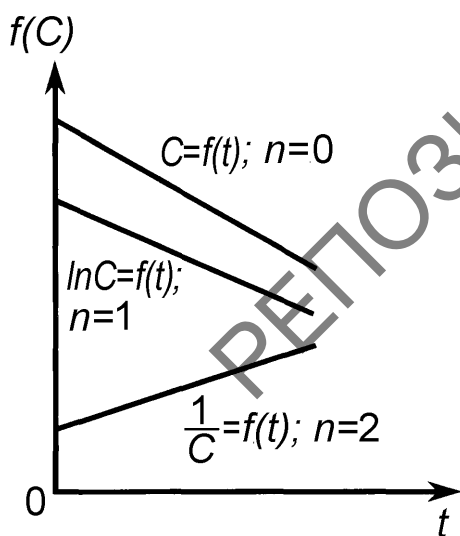


Рис. 9. Линейные зависимости различных функций концентрации реагирующих веществ от времени.

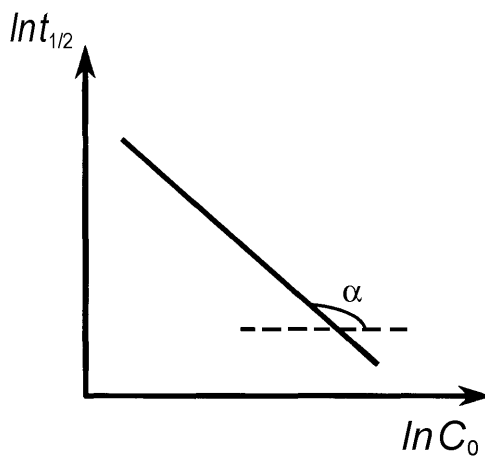


Рис. 10. Определение порядка реакции по зависимости времени полупревращения от начальной концентрации

Графический метод состоит в построении зависимостей различных функций концентрации от времени и определения, для какой из них наблюдается прямолинейная зависимость.

Линейные зависимости для реакций различных порядков получаются в следующих координатах (рис. 9): нулевого порядка $C = f(t)$, первого порядка $\ln C = f(t)$, второго порядка $1/C = f(t)$.

Для реакций более высоких порядков выбираются координаты $\frac{1}{C^{n-1}} - t$.

Метод определения порядка реакции по времени полупревращения.

Порядок реакции определяется на основе опытной зависимости времен полупревращения ($t_{1/2}$) от начальных концентраций веществ (C_0).

Как уже отмечалось, для $n = 0$ время полупревращения прямо пропорционально величине C_0 , для $n = 1$ – не зависит от C_0 , а $n = 2$ – обратно пропорционально C_0 . Для реакции любого другого порядка справедливо соотношение (20)

$$n = \frac{\ln t_{1/2}^{(2)} - \ln t_{1/2}^{(1)}}{\ln C_0^1 - \ln C_0^2} + 1, \quad (20)$$

где $t_{1/2}^{(1)}$ и $t_{1/2}^{(2)}$ – время полупревращения при начальных концентрациях C_{01} и C_{02} , соответственно.

Возможен графический вариант метода: по оси ординат откладываются значения $\ln(t_{1/2})$, а по оси абсцисс – значения $\ln C_0$ (рис. 10), тогда $n = -\operatorname{tg} \alpha + 1$.

Дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Этот метод применяют, когда в реакции участвует одно вещество, или при участии нескольких веществ, когда все вещества, кроме данного (4), взяты в большом избытке. Тогда скорость реакции равна

$$w = k \cdot C_A^n. \quad (21)$$

Прологарифмируем уравнение (21):

$$\ln w = \ln k + n \ln C_A$$

Очевидно, что в координатах $\ln w - \ln C$ мы получим линейную зависимость, причем $n = \operatorname{tg} \alpha$.

Построив зависимость $\ln w$ от $\ln C$ (рис. 11), можно определить порядок реакции, равный в данном случае тангенсу угла наклона прямой ($n = \operatorname{tg} \alpha$).

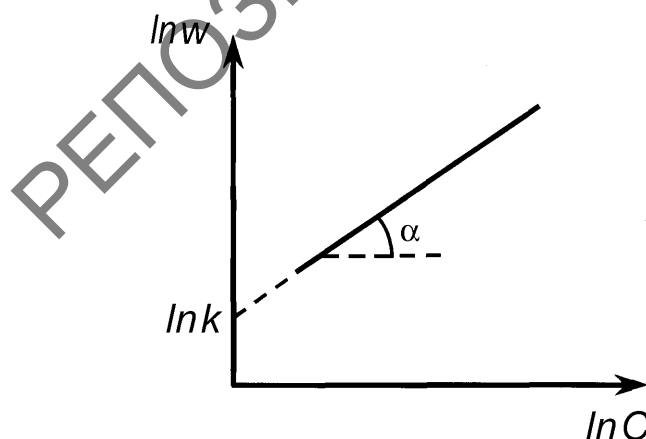


Рис. 11. Определение порядка реакции дифференциальным методом Вант-Гоффа.

10.4 Влияние температуры на скорость реакции.

В большинстве случаев скорость реакции с повышением температуры увеличивается. Если при повышении температуры не меняется механизм реакции, то увеличение скорости реакции определяется увеличением константы скорости реакции.

Для характеристики зависимости скорости химической реакции от температуры было введено понятие *температурного коэффициента скорости* (γ), равного отношению константы скорости при температуре $(T + 10)$ к константе скорости при температуре T (т.е. γ показывает, во сколько раз изменяется константа скорости при увеличении температуры на 10 градусов):

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

Экспериментально установлено, что повышение температуры на 10 К в области обычных температур (≈ 300 К) увеличивает скорость большинства гомогенных реакций в 2 - 4 раза, т. е. $\gamma = (2 - 4)$. Это правило называется **правилом Вант-Гоффа**.

В общем случае отношение констант скорости реакции k_2 и k_1 , определенных при двух различных температурах T_2 и T_1 , равно

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (22)$$

Однако подобная оценка зависимости скорости реакции от температуры является весьма приближенной. При повышении температуры коэффициент γ не остается постоянным (он уменьшается и при высоких температурах стремится к единице).

Более точную зависимость скорости реакции от температуры дает **уравнение Аррениуса**.

В дифференциальной форме уравнение Аррениуса имеет следующий вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (23)$$

где k – константа скорости реакции,
 R – универсальная газовая постоянная,
 E – энергия активации химической реакции.

В случае простых реакций величина E показывает, какой минимальной (избыточной по сравнению со средней) энергией в расчете на 1 моль должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

В случае сложных реакций величина E называется эмпирической или *кажущейся энергией активации* и в общем случае сложным образом зависит от энергий активации отдельных стадий данной реакции.

Проинтегрировав уравнение (23), получим уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}, \quad (24)$$

или, если представить постоянную интегрирования как $\ln A$, получим:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где A — *предэкспоненциальный множитель*.

Физический смысл A зависит от типа реакции, например, для мономолекулярных реакций – это частота колебаний по разрываемой связи ($A \approx 10^{13}$ сек⁻¹), бимолекулярных –

величина A пропорциональна общему числу столкновений между молекулами реагирующих веществ ($A \approx 10^{-10} \div 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{мол} \cdot \text{л} \cdot \text{сек})$).

Интегрирование уравнения (23) в пределах температур от T_1 до T_2 , дает:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 T_1}. \quad (25)$$

На основании экспериментальных данных энергию активации можно определить как аналитически по уравнению (25), так и графическим методом (см. рис. 12). Если реакция подчиняется уравнению Аррениуса, то зависимость $\ln k$ от $1/T$ должна выражаться прямой линией, что следует из уравнения (24) (рис. 12).

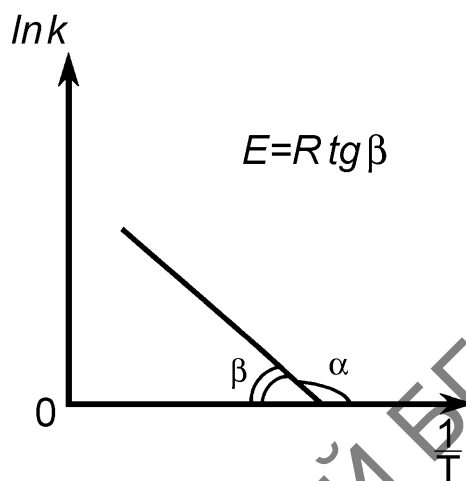


Рис. 12. К расчету энергии активации реакции по температурной зависимости константы скорости.

Для очень большого числа реакций энергия активации находится в пределах от 60 до 240 кДж/моль, т.е. примерно соответствует энергиям химических связей.

Для реакций с участием активных частиц (свободные атомы, радикалы) энергия активации может быть приблизительно равной нулю.

ЛЕКЦИЯ 11

Теория активных столкновений. Теория активированного комплекса. Кинетика гетерогенных химических реакций.

Катализ: основные положения, гомогенный и гетерогенный катализ, активные центры на поверхности катализатора

11.1. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ (БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ) СТОЛКНОВЕНИЙ.

В уравнении Аррениуса в интегральной форме

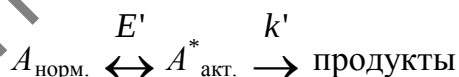
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11.7)$$

фигурируют два параметра, определяемые экспериментально на основе температурной зависимости опытной константы скорости реакции — энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A . Одной из задач кинетики является теоретический расчет скорости данной реакции в заданных условиях (без проведения соответствующих экспериментов), зная только концентрации и свойства исходных веществ (и продуктов реакции). Для этого необходимо уметь рассчитывать константу скорости реакции при заданной температуре, следовательно, уметь вычислять значения A и E .

Теория активных столкновений молекул позволяет рассчитывать значения предэкспоненциального множителя A , а теория активного комплекса (или теория переходного состояния) — и значения E , т. е. позволяет вычислять значение константы скорости при данной температуре.

Основные положения теории активных (молекулярных) столкновений:

1. Любая химическая реакция протекает через промежуточную стадию образования активных молекул реагирующих веществ (только из активных молекул могут образоваться продукты реакции).
2. Активные молекулы всегда находятся в равновесии с неактивными (нормальными) молекулами.
3. Реакция образования активных молекул эндотермична и идет с поглощением теплоты E' в расчете на 1 моль активных молекул. Схематично первые три условия можно записать так



На первой стадии устанавливается равновесие между активными и нормальными молекулами реагирующих веществ, на второй стадии из активных молекул образуются продукты реакции (константа скорости k').

4. Константа скорости k' не зависит от температуры, т. е. скорость реакции при повышении температуры увеличивается только за счет увеличения концентрации активных молекул.
5. Активные молекулы отличаются от неактивных только тем, что имеют некоторую избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул. Молекулы приобретают избыточную энергию путем соударения молекул и взаимного перераспределения энергии при этом.

Химическая реакция начинается со столкновения двух частиц. Однако, как показывают опыты, число прореагировавших частиц (молекул, ионов) при не очень высоких температурах на много порядков ниже числа сталкивающихся частиц. Так, например, в реакции:



при 529 К и 1 атм образуется примерно $2 \cdot 10^{-6}$ моль NO в 1 см^3 за 1 с. Расчет полного числа столкновений при этих условиях приводит к значениям порядка 10^5 молей NO/($\text{см}^3 \cdot \text{с}$). Если обозначить через z число общих столкновений, а символом z_a – число активных столкновений, приводящих к реакции, то для указанной реакции

$$\frac{z_a}{z} = 10^{-11},$$

т. е. активным столкновением будет только одно из 10^{11} общих столкновений.

Именно расхождения между значениями z и z_a привели Аррениуса к идее о том, что в реакцию могут вступать только молекулы, обладающие определенным избытком энергии (энергией активации). Теория активных столкновений приводит к следующему соотношению между z_a и z :

$$z_a = z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = aT^{1/2}n^2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11.8),$$

в котором учтена зависимость z от температуры T ($z = aT^{1/2}n^2$). В ур-и (11.8) n – число молекул в см^3 ; E_a – так называемая “классическая” энергия активации, равная разности между потенциальными энергиями активных и исходных молекул; a – константа, зависящая от размеров вступающих в реакцию молекул.

Сопоставляя ур-я (11.7) и (11.8) и с учетом того, что

$$z_a = kn^2,$$

получаем

$$k = aT^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (11.9)$$

После логарифмирования и дифференцирования по температуре ур-я (11.9):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a + \frac{RT}{2}}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}, \quad (11.10)$$

откуда получим связь “классической” и опытной (аррениусовской) энергией активации:

$$E_a = E - \frac{1}{2}RT. \quad (11.11)$$

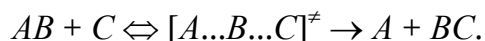
Теория активных соударений позволила наметить путь теоретического расчета константы скорости реакции: предсказала правильный ход зависимости константы скорости от температуры, позволила рассчитать для ряда реакций константы скорости по известному значению энергии активации. Однако эта теория содержит и ряд существенных недостатков, обусловленных тем, что она использует упрощенную картину действительных процессов. (Например, при подсчете числа соударений молекулы рассматриваются как сферы, что уже является упрощением, а в случае сложных молекул – очень грубым приближением). Главный недостаток теории состоит в том, что она не позволяет рассчитывать значение энергии активации исходя из параметров молекул реагирующих веществ.

11.2. ТЕОРИЯ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА (ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ).

Более совершенной является теория переходного состояния, в которой в качестве условия возможности протекания реакции рассматривается не столкновение двух молекул, а образование ими непрочного промежуточного комплекса, что позволяет сразу учесть необходимость определенной ориентации реагирующих молекул. Энергия системы зависит от взаимного расположения (конфигурации) атомов и сил взаимодействия между

ними. Сама химическая реакция рассматривается как переход от начальной конфигурации атомов (исходные вещества) к конечной (продукты реакции) при непрерывном изменении соответствующих координат (межатомных расстояний, валентных углов). В ходе этого процесса непрерывно изменяется энергия всей системы, при этом всегда образуется некоторая промежуточная конфигурация атомов, соответствующая максимуму потенциальной энергии системы, — эту конфигурацию и называют *активным (промежуточным) комплексом*. Активный комплекс не является, в отличие от обычной молекулы, устойчивой частицей, так как соответствует максимуму, а не минимуму потенциальной энергии.

Рассмотрим с позиций теории переходного комплекса реакцию между молекулой AB и атомом C :



Данную реакцию формально можно представить в виде двух последовательных стадий: разрыва связи $A-B$ и образования связи $B-C$. В действительности эти стадии не происходят по отдельности: атом C при сближении с молекулой AB начинает взаимодействовать с атомом B , в результате связь $A-B$ слабеет (расстояние между атомами A и B увеличивается), при дальнейшем усилении связи $B-C$ связь $A-B$ все более слабеет до тех пор, пока не образуется молекула BC (атомы A и B находятся на таком расстоянии, что практически не взаимодействуют друг с другом).

Изменение энергии системы при переходе от исходных к конечным веществам представлено на рис. 9. По оси абсцисс отложена “реакционная координата” (“путь реакции”), характеризующая продвижение системы по пути реакции. Энергия переходного комплекса выше энергии исходных веществ на величину ΔE_0 , которая представляет собой энергию активации реакции (для того, чтобы реакция могла произойти, система должна преодолеть потенциальный барьер ΔE_0).

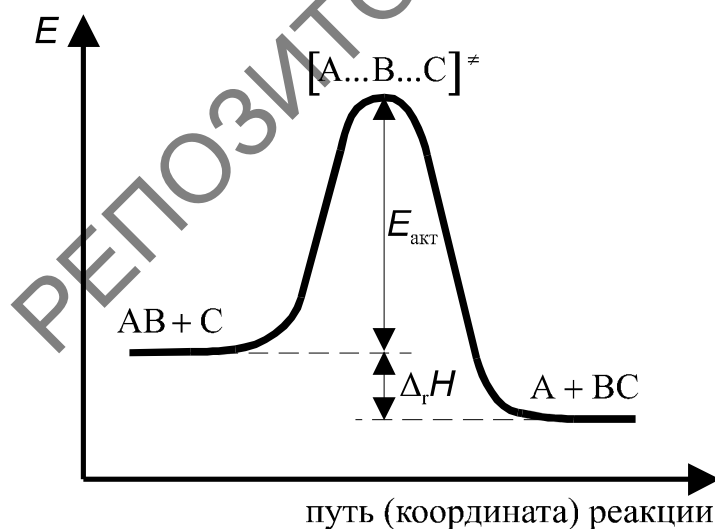


Рис. 9. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции.

Согласно теории переходного комплекса между исходными веществами и комплексом устанавливается равновесие. Константа этого равновесия равна

$$K^{\ddagger} = \frac{[A...B...C]^{\ddagger}}{[AB][C]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^{\ddagger}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_0^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (11.12)$$

где $\Delta G_0^{\ddagger}$, $\Delta H_0^{\ddagger}$ и $\Delta S_0^{\ddagger}$ — свободная энергия, энтальпия и энтропия образования переходного комплекса из исходных веществ,

$$\Delta G_0^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} - T\Delta S_0^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}.$$

Скорость образования конечного продукта BC можно выразить двояким образом. Во-первых, как скорость бимолекулярной реакции

$$\frac{d[BC]}{dt} = k_2[AB][C]. \quad (11.13)$$

Во-вторых, как скорость разложения переходного комплекса (концентрация переходного комплекса выражена из ур-я (11.12)):

$$\frac{d[BC]}{dt} = \chi^\ddagger[A...B...C]^\ddagger = \chi^\ddagger \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right) \cdot [AB][C], \quad (11.14)$$

где $\chi^\ddagger$ — константа скорости распада переходного комплекса. Тогда

$$k_2 = \chi^\ddagger \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (11.15)$$

Чтобы получить окончательное выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, необходимо знать константу скорости распада переходного комплекса. Полагают, что эта константа равна частоте колебаний разрывающейся “критической” связи в комплексе (в данном случае связи $A-B$). Подробная теория переходного состояния дает для этой частоты величину kT/h , где k — константа Больцмана, h — постоянная Планка. Тогда

$$k_2 = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (11.16)$$

$$\ln k_2 = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}. \quad (11.17)$$

С другой стороны, по уравнению Аррениуса

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT}.$$

Тогда

$$A = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right), \quad E = \Delta H_0^\ddagger. \quad (11.18)$$

Значение ур-я (11.18) состоит в том, что оно объясняет причины существования низких величин предэкспоненциального множителя, для учета которых в теории активных столкновений молекул вводится стерический фактор P

$$A = P \cdot z.$$

Действительно, по ур-ю (11.18) величина A зависит от энтропии образования переходного комплекса. В рассматриваемом случае образование одной частицы активного комплекса из двух частиц (молекулы AB и атома C) должно сопровождаться уменьшением энтропии, т. е.

$$\Delta S_0^\ddagger < 0, \quad \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) < 1.$$

Так, например, если $\Delta S_0^\ddagger = -25$ Дж/(моль·К), то

$$\exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) = e^{-3} = 5 \cdot 10^{-2},$$

что делает понятным появление малых стерических множителей в теории активных столкновений. С позиций теории переходного состояния низкие скорости конденсации паров обусловлены, главным образом, именно этим энтропийным фактором (при конденсации энтропия вещества значительно уменьшается).

11.3. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Гетерогенные реакции – это химические реакции, протекающие на границе раздела фаз (чаще всего раствор/твердая фаза или газ/твердая фаза) в тонком диффузном слое. Если пренебречь процессами сорбции и десорбции веществ на границе раздела фаз, то можно выделить три стадии подобных процессов:

- 1) подвод исходных веществ из объема раствора к поверхности раздела фаз;
- 2) протекание химической реакции в тонком диффузном слое;
- 3) отвод продуктов реакции вглубь раствора.

Ограничимся рассмотрением случая, когда перенос вещества осуществляется только за счет *диффузии* — переноса вещества, обусловленного неравенством химических потенциалов внутри системы (вызванного разностью концентраций веществ в системе). В процессе диффузии вещество переходит из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией (процесс направлен в сторону уменьшения химического потенциала вещества). Процессы диффузии в заданном направлении с кинетической точки зрения описываются **законом Фика**: количество вещества dn , проходящее за время dt через площадь поверхности S , прямо пропорционально градиенту концентрации вещества dC/dx в растворе:

$$dn = -D \cdot S \cdot dt \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (11.1)$$

или

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad (11.2)$$

где ΔC — разность концентраций вещества в точках, отстоящих друг от друга на расстояние Δx , т. е. на толщину диффузионного слоя. Коэффициент пропорциональности D называют *коэффициентом диффузии*, он равен количеству вещества, прошедшего за единицу времени через единицу площади поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициент диффузии увеличивается с повышением температуры по закону, аналогичному уравнению Аррениуса:

$$D = k \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right),$$

где E_d — энергия активации процесса диффузии, редко превышающая величину в 4 - 10 кДж/моль, т. е. во много раз меньше энергий активации большинства химических реакций.

Рассмотрим случай, когда объем раствора не меняется в ходе химической реакции ($V = \text{const}$), химическая реакция протекает на поверхности раздела фаз; концентрация вещества меняется в диффузионном слое от значения C (концентрации вещества в объеме раствора) до значения C_s (концентрации вещества в приповерхностном слое). Скорость растворения твердых тел определяется скоростью диффузии растворяемого вещества из поверхностного слоя в жидкую фазу

$$\frac{dn}{Vdt} = \frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta} \cdot (C - C_s) = \beta \cdot (C - C_s), \quad (11.3)$$

где $\beta = (D \cdot S)/(V \delta)$ — константа скорости диффузии или константа массопередачи, δ — толщина диффузионного слоя. *Скорость процесса диффузии прямо пропорциональна разности концентраций вещества в объеме раствора и приповерхностном слое.*

Рассмотрим мономолекулярную реакцию $A \rightarrow B$, протекающую в гетерогенных условиях. С течением времени в системе при определенных давлении и температуре устанавливается стационарное (не изменяющееся во времени) состояние, при котором

скорости собственно химической реакции (w_1), диффузии исходного вещества из объема раствора в поверхностный слой (w_2) и химической реакции в целом (т. е. скорости образования вещества B — w) становятся равными:

$$w = \frac{dC_B}{dt} = w_1 = w_2.$$

Скорость химической реакции w_2 зависит от концентрации вещества A на поверхности раздела фаз (C_S):

$$w_2 = k \cdot C_S. \quad (11.4)$$

В стационарных условиях скорость процесса диффузии и скорость собственно химической реакции равны:

$$w_1 = \beta \cdot (C - C_S) = w_2 = k \cdot C_S.$$

Тогда

$$C_S = \frac{\beta \cdot C}{k + \beta}. \quad (11.5)$$

Подставив выражение (11.5) в ур-е (11.4), получим

$$w = w_2 = \left(\frac{k\beta}{k + \beta} \right) \cdot C = k_1 \cdot C. \quad (11.6)$$

В стационарных условиях макроскопическая скорость реакции (константа k_1) соответствует уравнению реакции первого порядка по концентрации реагирующего вещества. Это уравнение было впервые получено А.И. Шукаревым и может быть применимо для процессов кристаллизации солей из пересыщенных растворов, процессов испарения жидкостей в воздух в замкнутом сосуде и т. д.

Пример 11.1. Определить скорость растворения куска мрамора в 1,0 н. растворе соляной кислоты:



если концентрация кислоты через один час уменьшается в 4 раза.

Решение. Если кислота поступает к твердому телу за счет диффузии, то ее концентрация вблизи твердой поверхности из-за быстрой реакции взаимодействия с мрамором падает практически до нуля. Поэтому скорость растворения мрамора определяется концентрацией кислоты в объеме (C):

$$w = k(C - C_S) \cong k \cdot C,$$

Растворение твердых веществ идет как односторонняя реакция первого порядка.

Константу скорости определим по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{60} \ln \frac{1,00}{0,25} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

скорость растворения мрамора через 1 час равна

$$w = k \cdot C = k(C - C_S) = 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,25 = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/(л·мин)}.$$

Гетерогенные процессы протекают в несколько стадий, скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. Поэтому выделяют *три области протекания гетерогенных процессов* (рис. 8):

1). **Кинетическая область** — независимо определенная скорость диффузии значительно превышает скорость собственно химической реакции. В этих условиях $k \ll \beta$, следовательно (из ур-я 11.6) $k_1 \approx k$, т. е. в стационарных условиях скорость всей реакции определя-

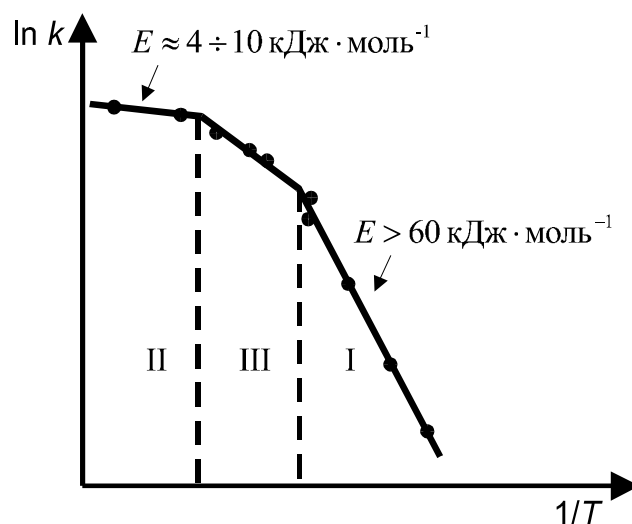


Рис. 8. Области протекания гетерогенных химических процессов.
I — кинетическая, II — диффузионная, III — переходная области.

ется скоростью собственно химической реакции. Если определить значение энергии активации реакции в этой области на основе температурной зависимости опытной константы скорости (k_1), то ее значение будет составлять более 60 кДж/моль (что характерно для химических реакций). В кинетической области концентрации реагирующего вещества в объеме и на поверхности раздела фаз мало отличаются и практически постоянны, т. е. $C_s \approx C \approx \text{const}$.

2. Диффузионная область — скорость собственно химической реакции значительно превышает скорость диффузии, т. е. все подведенное к поверхности раздела фаз вещество A практически сразу превращается в продукт реакции. При этом концентрация A на поверхности раздела фаз очень мала ($C_s \approx 0$). В этих условиях $k \gg \beta$, следовательно (из ур-я 11.6) $k_1 \approx \beta$. Лимитирующей стадией реакции является диффузия реагирующего вещества к поверхности раздела фаз. Опытная энергия активации в этой области составляет менее 10 кДж/моль, что соответствует энергии активации процесса диффузии.

3. Переходная область — скорости диффузии и собственно химической реакции соразмерны между собой. В этих условиях $k \approx \beta$, опытная энергия активации более 10 кДж/моль и увеличивается при понижении температуры.

Опытная константа скорости всей гетерогенной реакции определяется по скорости образования продукта реакции B . Следует понимать, что при стационарном протекании гетерогенной реакции термин “диффузионная область” не означает, что действительная скорость реакции на реакционной поверхности больше скорости диффузии к этой поверхности. Обе эти скорости равны, но благодаря медленному притоку веществ к поверхности скорость химической реакции на поверхности принудительно становится равной скорости диффузии.

11.4. КАТАЛИЗ

11.4.1. Основные положения катализа.

Под **катализом** понимают процесс изменения скорости химической реакции под действием веществ, многократно взаимодействующих с молекулами исходных реагентов с образованием промежуточных продуктов и не расходуемых в реакциях. Эти вещества называют **катализаторами**. Катализаторы расходуются на промежуточных этапах реакции и полностью выделяются по завершении реакции в химически неизменном виде.

Явление катализа имеет огромное значение как в природе, так и в химической промышленности. Многие природные процессы протекают под воздействием природных биологических катализаторов — ферментов, зачастую во много раз превосходящих по активности синтетические неорганические катализаторы. В промышленности, подбирая катализаторы, можно проводить химические процессы в желаемом направлении и с необходимой скоростью. Большое промышленное значение имеют газовые реакции на твердых катализаторах, например, такие как синтез аммиака из водорода и азота на железных катализаторах, содержащих добавки оксидов некоторых металлов.

Существует *положительный* (скорость реакции увеличивается) и *отрицательный* (скорость реакции уменьшается) катализ. Частным случаем положительного катализа является *автокатализ*, при котором свойствами катализатора обладает один или несколько продуктов реакции. Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. При гомогенном катализе все реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном — катализатор составляет отдельную, обычно твердую, фазу.

Основные положения катализа:

- 1). Катализатор активно образует промежуточные соединения либо с одним из участников реакции, либо со всеми реагентами.
- 2). Катализатор в ходе реакции не изменяется химически, но может изменять свое физическое состояние (явления спекания, разрыхления катализаторов и т. д.).
- 3). Участие катализатора не отражается на стехиометрии реакции, однако ничтожно малое количество катализатора может значительно увеличить скорость реакции. Например, для большинства гомогенных каталитических реакций зависимость константы скорости от концентрации катализатора описывается уравнением

$$k_2 = k_1 + aC_{\text{кат}}, \quad (11.19)$$

где k_1 — константа скорости некаталитической реакции, k_2 — константа скорости в присутствии катализатора, a — опытный коэффициент пропорциональности, $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора.

- 4). В системах из веществ, которые могут реагировать с образованием различных продуктов, введение катализатора часто способствует протеканию преимущественно или даже исключительно только одной из возможных реакций. Эта способность катализатора ускорять только одну из нескольких возможных реакций, носит название *избирательного*, или *селективного*, действия. Избирательность катализаторов имеет большое значение при промышленном осуществлении каталитических процессов.

- 5). При положительном катализе катализатор уменьшает энергию активации реакции и изменяет стерический фактор P . Это связано с тем, что энергии активации образования промежуточных комплексов катализатора с исходными реагентами и образования из них продуктов реакции обычно значительно ниже энергии активации некаталитической реакции.

На рис. 10 представлено изменение энергии системы в каталитической и некаталитической (бимолекулярной) реакции $A + B \rightarrow C$.

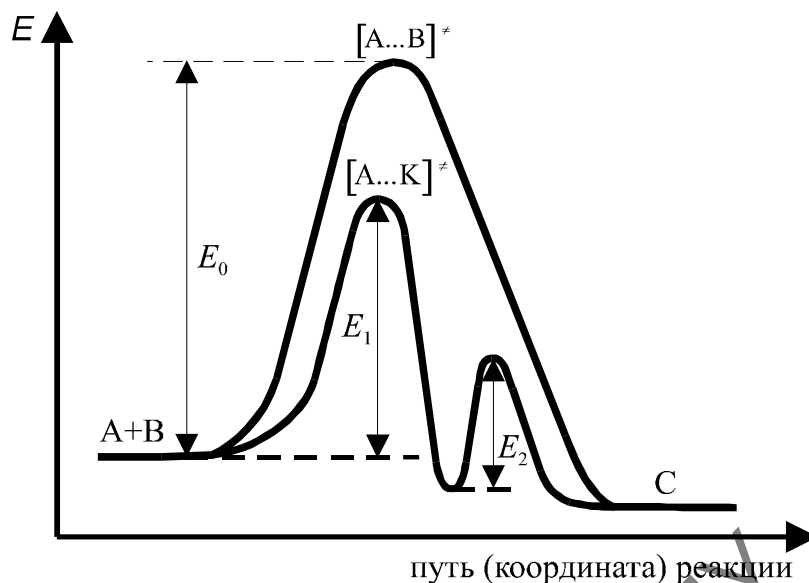
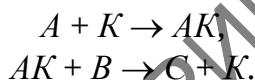


Рис. 10. Изменение потенциальной энергии в каталитической и некаталитической реакциях.

В присутствии катализатора (K) эта бимолекулярная реакция протекает в две стадии с образованием промежуточного комплекса AK :



Обе стадии каталитической реакции требуют затраты энергии активации E_1 и E_2 , однако каждая из этих энергий меньше энергии активации некаталитической реакции. Если считать, что изменение стерического фактора реакции под действием катализатора незначительно, то влияние понижения энергии активации на скорость реакции можно оценить по следующему уравнению:

$$\frac{w^*}{w} = \frac{\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{E - E^*}{RT}\right), \quad (11.20)$$

где w^* и w — скорости каталитической и некаталитической реакции, соответственно; E^* и E — соответствующие энергии активации. Так, при понижении энергии активации на 10 кДж/моль при 300 К скорость реакции увеличивается в 55 раз.

6). Катализатор в обратимой реакции не смещает равновесия, а в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакцию. В присутствии катализатора состояние равновесия достигается намного быстрее, однако он не влияет на величину константы равновесия реакции и не может увеличить выход продуктов реакции при заданных условиях. Так, для обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons C$ константа равновесия равна

$$K_C = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{w_1}{w_2} = const \quad (11.21)$$

и является постоянной величиной при заданной температуре (концентрации веществ равновесные, w_1 и w_2 — скорости прямой и обратной реакций).

7). Катализаторы могут быть чувствительны к наличию в системе некоторых веществ, не участвующих в реакции. Причем возможны два случая: в первом эти вещества

увеличивают активность катализатора (тогда их называют *проторами*), во втором — уменьшают или вообще прекращают его действие (*ингибиторы, каталитические яды*).

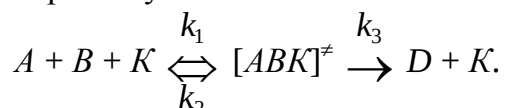
11.4.2. Гомогенный катализ.

Каталитическим действием в гомогенной жидкой или газообразной фазе могут обладать нейтральные молекулы, положительные или отрицательные ионы, координационные комплексы и высокомолекулярные соединения (например, ферменты). Рассмотрим бимолекулярную реакцию



В отсутствие катализатора эта реакция протекает через образование переходного комплекса $[A...B]^{\ddagger}$ с последующим его превращением в вещество D . При введении катализатора (K) в систему возможны два случая:

1). Катализатор образует промежуточный комплекс с обоими исходными реагентами:

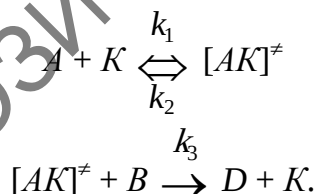


При этом, если выполняется условие $k_1 \ll k_2 < k_3$, то промежуточный комплекс $[ABK]^{\ddagger}$ носит название *комплекса Аррениуса* и концентрация его мала (образующийся комплекс быстро либо распадается на исходные вещества, либо превращается в продукт реакции с выделением катализатора). Поскольку лимитирующей стадией реакции в данном случае является первая (образование комплекса), то в общем случае скорость реакции описывается следующим уравнением

$$w = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_K = k' \cdot C_A \cdot C_B, \quad (11.22)$$

где C_A , C_B и C_K — концентрации A , B и катализатора, $k' = k_1 \cdot C_K$ — опытная константа скорости реакции (при условии, что $C_K = \text{const}$).

2). Катализатор образует промежуточный комплекс только с одним из реагентов, при взаимодействии промежуточного комплекса с другим реагентом образуется продукт и выделяется катализатор:



При этом, если выполняется условие $k_1 \approx k_2 > k_3$, то промежуточный комплекс $[AK]^{\ddagger}$ носит название *комплекса Вант-Гоффа*. Для первой обратимой стадии образования комплекса в состоянии равновесия можно записать:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C'_{AK}}{C'_A \cdot (C_K - C'_{AK})}, \quad (11.23)$$

$$k_1 \cdot C'_A \cdot (C_K - C'_{AK}) = k_2 \cdot C'_{AK}, \quad (11.24)$$

$$C'_{AK} = \frac{k_1 \cdot C'_A \cdot C_K}{k_2 + k_1 \cdot C'_A}, \quad (11.25)$$

где C'_{AK} и C'_A — равновесные концентрации промежуточного комплекса и реагента A , C_K — общая концентрация катализатора (разность $C_K - C'_{AK}$ соответствует концентрации не вступившего в реакцию катализатора). Поскольку самой медленной, т.е. лимитирующей, стадией данной каталитической реакции является вторая, то скорость всей реакции (скорость образования вещества D) равна:

$$w = w_3 = k_3 \cdot C_{AK}' \cdot C_B = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C_A' \cdot C_K}{k_2 + k_1 \cdot C_A'} \quad (11.26)$$

Рассмотрим два предельных случая:

а) Если $C_A' \cdot k_1 \ll k_2$, то

$$w = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C_A' \cdot C_K}{k_2} = \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_K}{k_2} \right) \cdot C_B \cdot C_A' = k' \cdot C_B \cdot C_A',$$

где k' — опытная константа скорости реакции (при условии, что $C_K = \text{const}$). Следовательно, реакция будет протекать по уравнению реакции второго порядка.

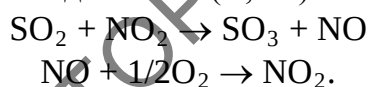
б) Если $C_A' \cdot k_1 \gg k_2$, то

$$w = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C_A' \cdot C_K}{k_1 \cdot C_A'} = (k_3 \cdot C_K) \cdot C_B = k' \cdot C_B$$

Реакция будет протекать по уравнению первого порядка и зависеть только от концентрации вещества B .

Примером гомогенного катализа в жидкой фазе является кислотно-основной катализ в растворах, протекающий в общем случае под действием различных пар частиц кислота–основание, при этом роль основания очень часто играет растворитель (например, щелочной гидролиз сложных эфиров).

Примером гомогенного катализа в газовой фазе, использующегося в химической промышленности, может служить процесс окисления оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 под действием оксидов азота (II, IV):



Суммарная реакция $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.

11.4.3. Гетерогенный катализ.

Гетерогенный катализ имеет исключительно большое значение в современной химической промышленности, по некоторым оценкам до 70% химических продуктов производится с использованием гетерогенно-каталитических процессов. В качестве примеров можно привести синтез серной кислоты, основанный на каталитическом окислении оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 на платиново-ванадиевых катализаторах (Pt , V_2O_5); синтез аммиака из водорода и азота на железных катализаторах, промотированных оксидами калия, алюминия и других металлов; окисления аммиака в оксиды азота на платиновых катализаторах (используется в производстве азотной кислоты).

Так как при гетерогенном катализе катализатор представляет собой отдельную фазу и каталитические процессы происходят на его поверхности (границе раздела фаз), то огромную роль в протекании гетерогенно-каталитических реакций играют процессы массопереноса, т. е. для них характерны все те особенности, которые рассматривались при изучении гетерогенных химических реакций. Однако в настоящее время считается твердо установленным, что каталитическое действие твердых веществ происходит через стадию химического взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью катализатора или отдельными ее участками, получившими название активных центров. Адсорбированные молекулы подвергаются превращению или сами по себе или же в результате взаимодействия с другими, также адсорбированными молекулами. В некоторых случаях каталитическая реакция может происходить в результате соударений молекул из газовой фазы с адсорбированными на поверхности катализатора молекулами.

Скорости процессов адсорбции (под адсорбцией понимают процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме) различных веществ на различных адсорбентах изменяются в широких пределах. В общем случае различают:

- 1) *физическую адсорбцию*, обусловленную силами межмолекулярного взаимодействия, возникающими между молекулами или атомами на поверхности твердой фазы и молекулами веществ;
- 2) *химическую адсорбцию* (или *хемосорбцию*), обусловленную силами, близкими к химическим, т.е. хемосорбция завершается актом химического взаимодействия адсорбируемой молекулы с поверхностью твердой фазы.

При физической адсорбции количество адсорбируемого вещества при постоянном давлении уменьшается с повышением температуры. Скорость же физической адсорбции мало зависит от температуры, так как в основном определяется скоростью диффузии. При хемосорбции количество адсорбированного вещества также уменьшается с ростом температуры, однако обычно количество хемосорбированного вещества больше, чем количество физически адсорбированного вещества, а скорость процесса существенно зависит от температуры (растет по экспоненте с повышением температуры) и характеризуется определенной и значительной (от 40 до 90 кДж/моль) энергией активации. Химическая адсорбция такого типа получила название *активированной*.

Очень часто для одного и того же вещества, но в различных интервалах температур, можно наблюдать оба типа адсорбции (рис. 11). При низких температурах наблюдается физическая, при высоких — химическая (активированная) адсорбция. Оба эти процесса разделены промежуточной областью, которая характеризуется увеличением количества адсорбированного вещества с повышением температуры, однако из-за малой скорости адсорбции равновесие в этой области практически не устанавливается.

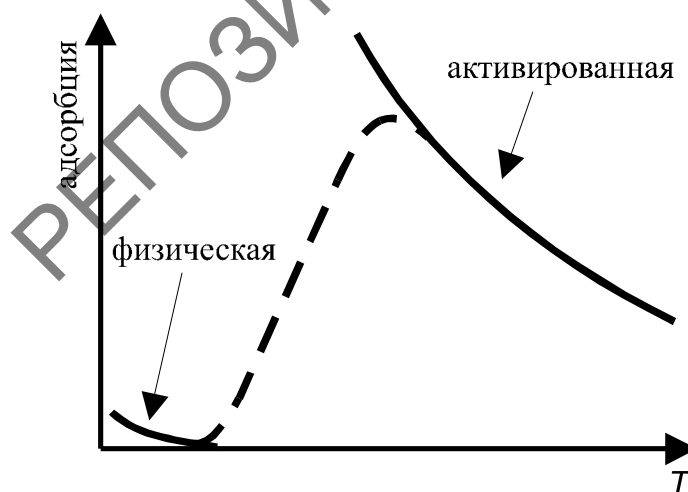
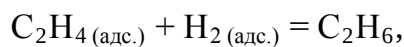


Рис. 11. Изобара адсорбции вещества.

В общем случае гетерогенно-каталитические процессы можно условно разбить на следующие стадии:

1. диффузия исходных веществ к поверхности катализатора,
2. адсорбция молекул исходных веществ на активных центрах катализатора,
3. собственно химическая реакция между адсорбированными молекулами,
4. десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора,
5. отвод продуктов реакции вглубь раствора.

Поскольку гетерогенно-каталитические реакции происходят между адсорбированными молекулами, то в уравнение скорости таких реакций входят поверхностные концентрации реагирующих веществ. Так, например, гидрирование этилена на медном катализаторе происходит между адсорбированными молекулами этилена и водорода:



а скорость этой реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций:

$$w = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{адс.})] \cdot [\text{H}_2(\text{адс.})].$$

11.4.4. Активные центры на поверхности катализатора.

В настоящее время считается доказанным, что лишь небольшая часть поверхности катализатора участвует в каталитическом процессе. Те участки поверхности, которым присуща каталитическая активность, получили название активных центров. Существование активных центров следует прежде всего из явления отравления катализаторов — при проведении каталитической реакции исходные вещества должны быть тщательно очищены от примесей некоторых веществ (каталитических ядов), способных адсорбироваться на поверхности катализатора и резко снижать его активность. Опыты показывают, что количество этих веществ, достаточное для покрытия всего 10-15% поверхности катализатора, может снижать его каталитическую активность более чем на 70%. Другим фактом, свидетельствующем от неоднородности поверхности катализатора, является изменение теплоты адсорбции газа на поверхности в зависимости от величины ее заполнения. Как правило, первые порции газа адсорбируются с выделением большей теплоты, чем последующие.

Вопрос о природе активных центров составляет предмет теории каталитического действия твердых веществ. Исторически первой была теория Х. Тэйлора, согласно которой каталитически активные центры представляют атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью катализатора. Более детальное рассмотрение природы активных центров дано в мультиплетной теории А.А. Баландина (слово “мультиплетный” может быть переведено как составной, сложный) и в теории каталитически активных ансамблей Н.И. Кобозева.

По мультиплетной теории молекулы реагирующих веществ образуют химические связи с несколькими атомами катализатора, входящими в активный центр. В простейшем случае в активный центр входят два атома, образующие “дублет”. В данной теории предполагается, что атомы дублета или другого мультиплета составляют осколок кристаллической решетки металла, катализирующего реакцию. Это важная конкретизация строения активного центра, так как она позволяет установить взаимное расположение атомов металла в мультиплете и расстояния между ними.

В отличие от мультиплетной теории теория каталитически активных ансамблей предусматривает возможность существования активных центров из атомов, не входящих в кристаллическую решетку. Она допускает также существование активных центров всего из одного атома металла. Характерной чертой данной теории является предположение о том, что атомы активных центров образуют “аморфную” фазу на поверхности носителя или на поверхности кристаллических граней самого металла.

ЛЕКЦИЯ 12.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ.

12.1 Граница раздела фаз. Поверхностное натяжение.

Поверхностная энергия.

Ранее при изучении фазовых равновесий не рассматривались свойства поверхностей, поскольку их вкладом в общие свойства рассмотренных систем можно было пренебречь. При изучении же систем с развитой поверхностью раздела фаз, таких как дисперсные системы, рассмотрение поверхностных свойств является основной задачей.

Поверхностные явления обусловлены различием физико-химических свойств и строения контактирующих фаз. Рассмотрим поверхностные явления на примере границы раздела жидкость – газ, например, вода – воздух.

Молекулы в поверхностном слое находятся в двумерном или «некомпенсированном» состоянии в отличие от трехмерного или компенсированного состояния молекул в объеме. В объеме на каждую молекулу действуют одинаковые по величине силы взаимного притяжения со стороны соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. Молекулы поверхности испытывают притяжение со стороны находящихся под ними объемных молекул, однако это притяжение в целом не компенсируется притяжением их к молекулам газовой среды из-за низкой плотности воздуха и гидрофобности его молекул. Поэтому для поверхностных молекул равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Поверхностные молекулы стремятся уйти с границы раздела фаз в объем.

Сила притяжения, отнесенная к единице длины поверхности и направленная перпендикулярно поверхности, называется *внутренним давлением*.

Оно определяется силой сцепления молекул (силой когезии – силой сцепления однородных молекул, атомов, ионов). Внутреннее давление втягивает молекулы, расположенные на поверхности жидкости, внутрь и тем самым стремится уменьшить поверхность до минимальной при данных условиях.

Сила, действующая на единицу длины границы раздела фаз и обуславливающая сокращение поверхности жидкости называется *поверхностным натяжением* (σ). Эта сила направлена тангенциально к поверхности жидкости.

Единицы измерения этой величины: в СИ – Дж/м², Н/м или в СГС – эрг/м², дин/см.

Для увеличения поверхности жидкости необходимо затратить работу по преодолению сил внутреннего давления. Если $p, T = \text{const}$, то такой процесс приводит к увеличению поверхностной энергии Гиббса:

$$dS \cdot \sigma = dG, \quad (3)$$

откуда

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{p, T, n_i}. \quad (4)$$

Поверхностное натяжение – это мера избытка свободной поверхностной энергии, затраченной на образование единицы поверхности (энергетическое определение поверхностного натяжения)

Поверхностный слой вследствие некомпенсированности молекулярных сил имеет избыточную свободную энергию по сравнению с объемом. Под влиянием поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, имеющего наименьшую площадь поверхности, ограничивающую данный объем. Поверхностная энергия такой системы, соответственно, будет минимальной, что и приводит к самопроизвольному протеканию указанного процесса.

Поверхностное натяжение является основной величиной, характеризующей поверхности жидкостей. Оно зависит от температуры (с увеличением температуры σ понижается почти по линейному закону), природы жидких веществ, диэлектрической проницаемости веществ, величины диполя и поляризуемости молекул. Поверхностное натяжение растворов всегда отлично от поверхностного натяжения чистого растворителя.

Выше было рассмотрено поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Для этих систем вследствие большей разряженности газа взаимодействием между молекулами жидкости и газа можно пренебречь. При рассмотрении же поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость взаимодействие разнородных молекул необходимо учитывать. Наличие над слоем первой жидкости слоя другой, не смешивающейся с ней жидкости, приводит к понижению межфазного поверхностного натяжения из-за того, что молекулы второй жидкости притягивают к себе молекулы первой и таким образом уменьшают действие некомпенсированных сил на поверхности первой жидкости.

Понижение межфазного поверхностного натяжения, очевидно, тем значительнее, чем меньше различие в полярностях обеих жидкостей. Жидкости, близкие по полярности, смешиваются друг с другом неограниченно, поэтому поверхностное натяжение между ними должно равняться нулю. Если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то как показал Г.Н. Антонов, поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость приближенно равно разности между поверхностным натяжением взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом.

Чистые индивидуальные жидкости характеризуются постоянной величиной поверхностного натяжения при данной температуре, так как они имеют одинаковый химический состав как в объеме, так и в поверхностном слое. Поверхностное натяжение твердых тел является усредненной величиной, поскольку в зависимости от плотности заполнения граней кристалла атомами или ионами (в зависимости от интенсивности действия молекулярных сил) различным граням кристалла обычно соответствует различное поверхностное натяжение.

12.2 Явления смачивания и растекания, краевого угол.

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердыми или жидкими телами при наличии одновременного контакта с воздухом.

Явления смачивания и растекания определяются поверхностным натяжением и интенсивностью взаимодействия молекул (частиц) различных веществ.

Различают *иммерсионное смачивание*, когда твердое тело полностью погружено в жидкость, и *контактное смачивание*, при котором одна фаза (твердая) имеет границы раздела с двумя другими фазами (жидкость, газ).

В последнем случае *смачиванием* называют процесс, при котором в системе из трех соприкасающихся фаз происходит уменьшение свободной энергии.

Рассмотрим явления смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собою, то жидкость растекается по поверхности или, как говорят, смачивает ее. Растекание может происходить до тех пор, пока жидкость не покроет всю поверхность твердого тела. Такой случай называется *полным смачиванием* и наблюдается, например, при нанесении капли воды на поверхность чистого стекла. Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекания не происходит. Это наблюдается, например, при нанесении капли ртути на неметаллическую поверхность.

В зависимости от соотношения интенсивности молекулярных сил, действующих между молекулами жидкости и между молекулами жидкости и твердого тела, возможны переходные случаи неполного смачивания.

Поверхность капли жидкости образует с поверхностью твердого тела определенный угол, называемый *краевым углом* (Θ).

Краевой угол или косинус этого угла является количественной мерой смачивания. Он определяется как угол между твердой поверхностью и касательной к точке соприкосновения трех фаз. Если $\Theta > 90^\circ$, то жидкость не смачивает поверхность твердого тела. Если $\Theta < 90^\circ$ – жидкость смачивает поверхность. Полного несмачивания ($\Theta = 180^\circ$) практически никогда не наблюдается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. Различные случаи неполного смачивания представлены на рис. 1.

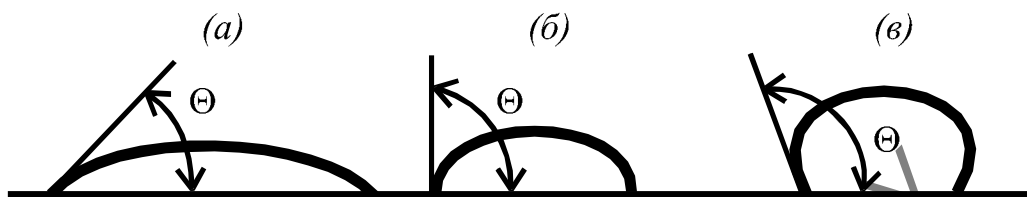


Рис. 1. Различные случаи неполного смачивания.

$a — \Theta < 90^\circ$, $б — \Theta = 90^\circ$, $в — \Theta > 90^\circ$.

Для получения количественной связи рассмотрим состояние равновесия в трехфазной системе твердое тело – капля жидкости – газ (рис. 2).



Рис. 2. Схема для вывода условий смачивания поверхности капель жидкости.

Если рассматривать поверхностное натяжение как силу, действующую на единицу длины периметра капли, то условие равновесия сил можно выразить как

$$\sigma_{Т,Г} = \sigma_{Т,Ж} + \sigma_{Ж,Г} \cdot \cos \Theta, \quad (5)$$

или

$$\cos \Theta = \frac{(\sigma_{Т,Г} - \sigma_{Т,Ж})}{\sigma_{Ж}}. \quad (6)$$

Уравнение (6), определяющее условия смачивания поверхности капель жидкости, называют *уравнением Юнга*. Величина $\cos \Theta$ характеризует способность жидкости смачивать поверхность и называется *смачиванием*. Жидкость смачивает твердую поверхность ($\cos \Theta > 0$), если $\sigma_{Т,Г} > \sigma_{Т,Ж}$. Величина краевого угла зависит также от величины $\sigma_{Ж,Г}$. Чем оно меньше, тем больше $\cos \Theta$ и меньше угол Θ .

Исходя из общего условия минимальной поверхностной энергии при равновесии соприкасающихся фаз, за меру смачивания тела жидкостью можно принять убыль свободной поверхностной энергии при образовании межфазной поверхности между жидкостью и твердым телом. Отсюда следует, что из двух жидкостей лучше смачивает данную поверхность та, при растекании которой поверхностная энергия системы уменьшается на большую величину.

Рассмотрим явление *избирательного смачивания*, которое было впервые исследовано П.А. Ребиндером. Пусть поверхность твердого тела находится в соприкосновении с полярной водой и каким – нибудь неполярным углеводородом. Если вода избирательно смачивает эту поверхность, то такая поверхность называется *гидрофильной*. Избирательное смачивание водой наблюдается, когда разность полярностей молекул между водой и твердым веществом меньше, чем между неполярным углеводородом и твердым веществом. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильно выраженным межмолекулярным взаимодействием, например кварц, малахит, стекло, гипс, силикаты, карбонаты и др.

Если же твердое тело лучше смачивается неполярным углеводородом, то поверхность такого твердого тела называют *гидрофобной*. Избирательное смачивание неполярным углеводородом наблюдается тогда, когда разность полярностей молекул между углеводородом и твердым веществом меньше, чем между водой и этим веществом. К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды, тальк, графит, сера. При краевом угле, равном 90° , очевидно, будет наблюдаться промежуточный случай, когда избирательное смачивание отсутствует.

На явлении избирательного смачивания водой основана *флотация* – метод обогащения и разделения руд путем обработки их в тонко измельченном состоянии водой, содержащей масла и пенообразователи.

Если все минералы разместить в ряд соответственно возрастанию их твердости, то этот ряд, как указал П.А. Ребиндер, совпадает с рядом тех же минералов, расположенных по величине их избирательного смачивания водой. Минералы высокой твердости – кварц, корунд, алмаз – обладают очень высокой гидрофильностью.

Рассмотрим *процесс растекания* жидкости по поверхности другой жидкости. При нанесении на поверхность воды капли нерастворимой в ней жидкости (масла) в одних случаях происходит растекание капли, в других оно отсутствует. Это зависит от соотношения поверхностных натяжений на трех поверхностях раздела: вода – воздух ($\sigma_{в,г}$), вода – масло (любая органическая жидкость) ($\sigma_{в,м}$) и масло – воздух ($\sigma_{м,г}$). В системе самопроизвольно будет идти тот процесс, который приведет к минимуму поверхностной энергии Гиббса. Если $\sigma_{в,г} < (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г})$, то растекания не произойдет и капля под действием сил поверхностного натяжения и силы тяжести примет округлую форму. Если же $\sigma_{в,г} > (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г})$, то капля растекается по поверхности воды и принимает форму линзы. Мерой растекания служит *коэффициент растекания*

$$f = \sigma_{в,г} - (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г}). \quad (7)$$

Изменение удельной поверхностной энергии Гиббса ΔG^S при растекании равно

$$\Delta G^S = (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г}) - \sigma_{в,г}.$$

Итак, если $f > 0$, то $\Delta G^S < 0$ и капля растекается по поверхности жидкости, если $f < 0$, то $\Delta G^S > 0$ и растекание отсутствует.

12.3. Адсорбция. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Уравнение адсорбции Гиббса.

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями носят общее название *сорбции*.

Различают три основных вида сорбционных процессов: адсорбцию, абсорбцию, капиллярную конденсацию.

Абсорбцией называют поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости.

Капиллярная конденсация представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого сорбента.

Если образующаяся жидкость хорошо смачивает стенки капилляров, т. е. поверхность твердого вещества, то в капиллярах образуется вогнутые мениски в результате слияния жидких адсорбционных слоев, возникающих на стенках капилляров. Над вогнутым мениском давление насыщенного пара понижено по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью при одной и той же температуре. Это явление приводит к тому, что в капиллярах пар начинает конденсироваться при более низком давлении, в то время как над плоской поверхностью конденсация еще не происходит.

Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности раздела фаз.

Адсорбируемое вещество называется *адсорбатом*, а адсорбирующее – *адсорбентом*.

Наиболее применяемые адсорбенты – капиллярно-пористые тела, такие как цеолиты, активированные угли, силикагели, глины, торф.

Движущей силой адсорбции является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз.

В зависимости от природы сил между адсорбентом и адсорбатом различают химическую и физическую адсорбцию. При химической адсорбции или хемосорбции образуются химические связи, а физическая адсорбция вызвана лишь ван-дер-ваальсовым взаимодействием. При повышении температуры физическая адсорбция понижается, так как при этом усиливается движение молекул в адсорбционном слое, нарушается ориентация адсорбированных молекул и усиливается десорбция. Нагревание повышает энергию адсорбирующихся молекул и соответственно усиливает химическую адсорбцию.

Рассмотрим системы жидкость-газ, жидкость-жидкость.

Для характеристики адсорбции используют *полную* (абсолютную) *адсорбцию* A , которую выражают через количество вещества, адсорбированного единицей поверхности или массы адсорбента (моль/см², г/см², моль/г, г/г), и *удельную* (избыточную) или *гиббсовскую адсорбцию* Γ , которая характеризует избыток адсорбированного компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади раздела фаз (моль/м²; кг/м²).

Изотермой адсорбции называется зависимость величины адсорбции от равновесного давления или концентрации адсорбата при постоянной температуре

$$\Gamma = f(P) \text{ или } \Gamma = f(C)$$

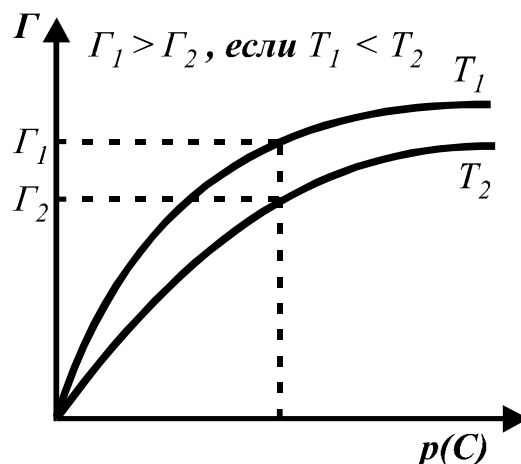


Рис. 3. Зависимость адсорбции Γ от равновесного давления (концентрации) и при различных температурах.

Следует отметить, что гиббсовская адсорбция Γ бывает положительной и отрицательной.

В случае, если концентрация адсорбата в поверхностном слое больше его концентрации в объеме, то *адсорбция положительна*, а при концентрации адсорбата в поверхностном слое меньшей, чем концентрация в объеме, *адсорбция отрицательна*.

Прямых методов определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое пока не существует однако здесь можно точно измерить поверхностное натяжение. Поэтому очень важным в теории адсорбции является *уравнение Гиббса*, связывающее адсорбцию Γ растворенного вещества с изменением поверхностного натяжения раствора:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu;$$

$d\mu$ – бесконечно малое изменение хим. потенциала адсорбируемого вещества.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

$$d\mu = RT d \ln a = RT \frac{da}{a}$$

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}$$

При небольших значениях концентрации $a \approx c$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T, \quad (8)$$

где C – равновесная концентрация вещества в растворе.

Область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, для которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т. е. системами жидкость – газ и жидкость – жидкость.

Из уравнения Гиббса следует, что адсорбцию растворенного вещества можно определить по понижению поверхностного натяжения жидкости с ростом концентрации этого вещества в растворе.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются поверхностно – активными (ПАВ), для них $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T < 0$, т. е. поверхностное

натяжение раствора по мере прибавления ПАВ уменьшается и, следовательно, адсорбция будет больше нуля. Это означает, что концентрация ПАВ в поверхностном слое больше, чем в объемной фазе. К ПАВ относятся органические соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных и неполярных групп. Полярная группа, имеет

сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают такие атомные группировки, как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др. Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал.

Молекулы, в которых имеются гидрофильная и гидрофобная группировки называют *дифильными*.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются *поверхностно-инактивными* (ПИВ).

Для них

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_T > 0,$$

т. е. поверхностное натяжение раствора по мере прибавления ПИВ увеличивается и, следовательно, адсорбция будет меньше нуля. Это означает, что такие вещества стремятся накапливаться в объемной фазе, а не на поверхности.

Если $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_T = 0$, то адсорбция будет равна нулю, т. е. концентрации растворенного вещества на поверхности и в объеме равны.

Величина $-(\partial \sigma / \partial C)_{T,p}$ называется *поверхностной активностью* вещества.

Она обозначается через G (в честь Гиббса).

$$G = -\frac{\partial \sigma}{\partial C}$$

Поверхностная активность – это мера способности вещества понижать поверхностное натяжение.

Для органических предельных спиртов и кислот в гомологических рядах соблюдается правило Дюкло – Траубе: увеличение цепи на одну CH_2 -группу увеличивает поверхностную активность гомолога в 3 – 3,5 раза в водном растворе.

Таким образом, для двух соседних гомологов можно записать

$$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n} = 3 \div 3,5. \quad (9)$$

Величину β называют *коэффициентом Траубе*.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов ПАВ хорошо описывается эмпирическим уравнением *Шишковского*

$$\sigma_0 - \sigma = b \cdot \ln(1 + aC), \quad (10)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды, C – концентрация ПАВ, b и a – эмпирические постоянные, σ – поверхностное натяжение раствора.

Для газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов адсорбция часто выражается эмпирическим уравнением *Фрейндлиха*:

$$A \approx \Gamma = k C^{1/n}, \quad (11)$$

где C – равновесная концентрация, k и n – эмпирические константы.

ЛЕКЦИЯ 13

Теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции газов и паров твердой поверхностью. Особенности адсорбции ионов на твердых поверхностях. Образование двойного электрического слоя. Методы получения и очистки коллоидных систем. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем.

13.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

В 1915 году И. Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо для широкого интервала концентраций и для границ раздела ж–г, ж–ж, т–г, т–ж.

Теория Ленгмюра базируется на следующих положениях:

- 1). Основное положение теории Ленгмюра: поверхность адсорбента ограничена. Адсорбция вещества происходит не на всей поверхности, а только на активных центрах. Такими центрами могут служить отдельные атомы или группы атомов, выступающих над поверхностью адсорбента.
- 2). Каждый активный центр удерживает только одну молекулу.
- 3). Когда все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем толщиной в одну молекулу (мономолекулярный слой), наступает адсорбционное равновесие и дальнейшее увеличение адсорбции невозможно.
- 4). Процесс адсорбции имеет динамический характер. При равновесии скорость адсорбции и десорбции одинакова. Адсорбированные молекулы остаются некоторое время связанными с активными центрами, а затем покидают поверхность (десорбируются) и их место занимают другие молекулы. Время пребывания молекулы на активном центре зависит от температуры.
- 5). Адсорбированные на активных центрах молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad (1)$$

где A и A_{∞} - соответственно величина адсорбции газа или пара при данном и предельном заполнении монослоя; K – константа адсорбционного равновесия $K = \frac{k_{\text{адс.}}}{k_{\text{дес.}}}$, p – равновесное давление газа или пара.

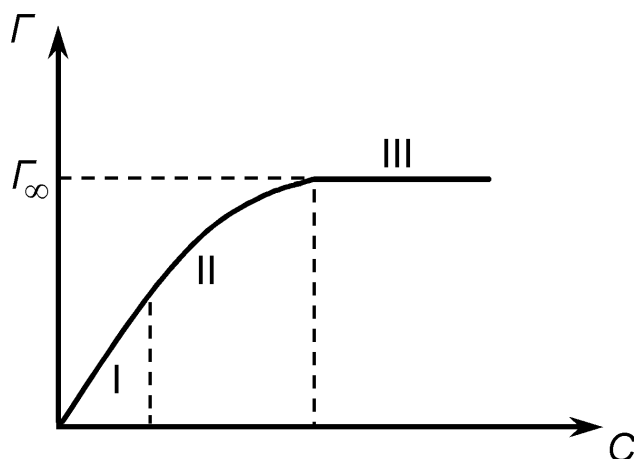
Это уравнение характеризует интенсивность взаимодействия адсорбента и адсорбата.

Для адсорбции веществ из растворов справедливо уравнение

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (2)$$

где Γ – Гиббсовская адсорбция при концентрации C ; Γ_{∞} – максимальная или предельная адсорбция, соответствующая образованию монослоя, C – равновесная концентрация вещества в растворе.

Зависимость величины адсорбции от концентрации представлена на следующем рисунке



Для экспериментальной проверки применимости уравнения Ленгмюра и нахождения постоянных Γ_{∞} и K , уравнение Ленгмюра преобразовывают следующим образом. Делим единицу на левую и правую части уравнений (1), (2), получим:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}, \quad (3)$$

В координатах $C/\Gamma — C$ получаем прямую, и из графика находим величины Γ_{∞} и K (рис. 1). Зная опытное значение Γ_{∞} , можно рассчитать площадь поперечного сечения молекулы и ее длину.

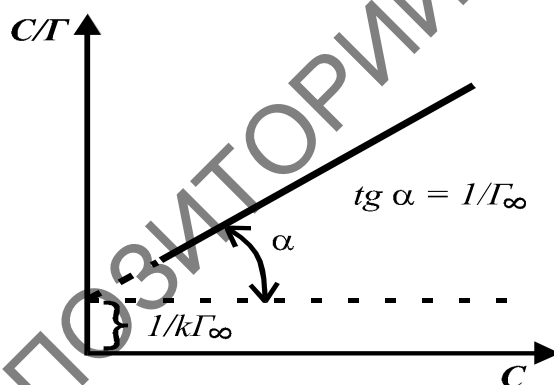


Рис. 1. Графическое определение постоянных Γ_{∞} и K в уравнении Ленгмюра.

Пример 13.1. При изучении адсорбции стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ на поверхности водного раствора найдено, что максимальная величина адсорбции $\Gamma_{\infty} = 7,465 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Плотность кислоты 850 кг/м³. Найти площадь поперечного сечения молекулы S и длину молекулы l .

Решение. Все поверхностные молекулы воды характеризуются ненасыщенными межмолекулярными водородными связями, т.е. можно считать, что они являются активными центрами. Если на каждом активном центре адсорбируется одна молекула кислоты, то в пределе поверхность воды сплошь покрыта молекулами кислоты, причем полярная группа молекулы $-COOH$ втягивается в воду, а неполярный радикал $-C_{17}H_{35}$ выталкивается из воды в воздух, образуя «частокол».

Площадь, занимаемая одним молем кислоты при образовании мономолекулярного слоя, есть величина, обратная Γ_{∞} :

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{7,465 \cdot 10^{-10}} = 1,340 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{моль}.$$

Тогда площадь, занимаемая одной молекулой, или же площадь поперечного сечения молекулы

$$S = \frac{1,340 \cdot 10^9}{N_A} = \frac{1,340 \cdot 10^9}{6,023 \cdot 10^{23}} = 22,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 22,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2,$$

где N_A – число Авогадро.

Объем одного моля кислоты равен отношению молярной массы к плотности

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{284,49 \text{ г/моль}}{0,85 \text{ г/см}^3} = 334,69 \text{ см}^3/\text{ммоль}.$$

Если молекулы кислоты расположены в виде монослоя, то высота монослоя или же длина молекулы определяется из соотношения

$$V = S \cdot \delta \cdot N_A.$$

Отсюда

$$\delta = \frac{V}{S \cdot N_A} = \frac{334,69}{22,2 \cdot 10^{-16} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 25,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Следует отметить, что впервые в истории химии размеры молекулы были определены на основании уравнений Гиббса и Ленгмюра, а впоследствии подтверждены и другими методами.

13.2 Полимолекулярная адсорбция газов на твердой поверхности. Теория Поляни и БЭТ.

Часто процесс адсорбции не заканчивается образованием лишь одного слоя молекул адсорбата на поверхности адсорбента. Поверх первого слоя адсорбированных молекул происходит образование второго адсорбционного слоя, третьего и т. д. Такой процесс называют полимолекулярной адсорбцией.

Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривалась в потенциальной теории М. Поляни. Основное положение теории адсорбции Поляни заключается в том, что на поверхности адсорбента нет активных центров, а допускается существование вблизи поверхности непрерывного поля адсорбционных сил, действующих на расстоянии, значительно превышающем диаметр молекул адсорбата. По мере удаления от поверхности действие этих сил уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю.

Таким образом, в зоне определенной толщины создается адсорбционный объем, который заполняется адсорбируемыми молекулами. Каждой точке поля соответствует определенное значение адсорбционного потенциала, который выражает интенсивность сил притяжения. По природе адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы газа, попадая в адсорбционное поле, притягиваются поверхностью адсорбента. В теории допускается, что практически все адсорбированное вещество находится в конденсированном состоянии.

Теория Поляни не дала математического выражения изотермы адсорбции, однако ее представления положены в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбата.

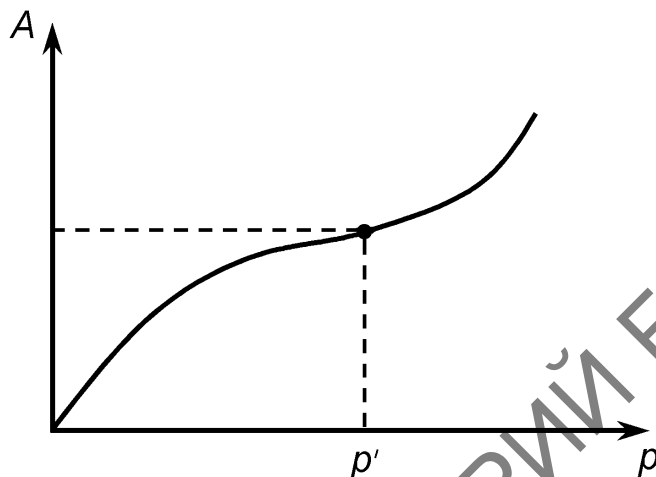
С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции (теорию БЭТ), в которой описание процессов адсорбции увязывается с представлениями и методами статистической физики. Используя ряд положений теории Ленгмюра, они сделали дополнительное допущение об образовании на поверхности адсорбента последовательных комплексов между адсорбционным центром и

одной, двумя, тремя и т.д. молекулами газа. Адсорбция рассматривается как ряд последовательных квазихимических реакций со своими константами равновесия. На активных центрах поверхности адсорбента могут образоваться конденсированные полимолекулярные слои. Авторы теории на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко применяется для определения удельной поверхности адсорбентов и их теплоты адсорбции.

$$S_{\text{уд.}} = A_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Изотерма полимолекулярной адсорбции имеет вид:



3.3 Адсорбция ионов из растворов на твердых поверхностях. Образование двойного электрического слоя.

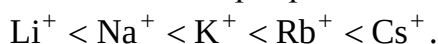
Адсорбция электролитов не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции. Сильные электролиты адсорбируются в виде ионов и в ходе их адсорбции действуют химические силы а не ван-дер-ваальсовы, как в случае молекулярной адсорбции.

На адсорбцию ионов существенным образом влияет природа адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно только на поверхностях, состоящих из полярных молекул или из ионов. Микроучастки поверхности, несущие определенный заряд, адсорбируют противоположно заряженные ионы. При этом ионы электролита, несущие противоположный знак адсорбировавшимся ионам, непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя вместе с ними двойной электрический слой. Строение этого слоя подробно будет рассмотрено в следующей лекции, посвященной электрическим свойствам коллоидных частиц.

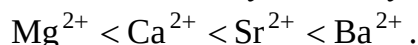
Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Из ионов одинаковой валентности максимальную адсорбционную способность проявляют ионы наибольшего радиуса. Причина этого явления, с одной стороны, заключается в большей поляризуемости таких ионов и, следовательно, их способности притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул; с другой стороны, в меньшей степени гидратации этих ионов (чем больше радиус иона, тем меньше при одном и том же заряде его гидратация). Гидратация (сольватация) вообще препятствует адсорбции ионов, поскольку наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие.

Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в порядке уменьшения их сродства к воде (каждый последующий гидратируется хуже). Эти ряды называются

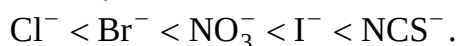
лиотропными рядами, или рядами Гофмейстера. Так, одновалентные катионы можно расположить в следующий ряд по уменьшающейся степени гидратации и, следовательно, возрастающей способности адсорбироваться:



Для двухвалентных катионов это будет следующий ряд



Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в следующей последовательности:



Из этого видно что, адсорбционная способность меняется обратно пропорционально степени гидратации ионов и прямо пропорционально их размерам.

Адсорбционная способность ионов весьма сильно зависит также от их валентности. Чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными микроучастками поверхности. Катионы различной валентности по из возрастающей адсорбционной способности можно расположить в следующий ряд:



Особый интерес для геологов должна представлять адсорбция ионов поверхностью кристалла, в состав которого входят ионы той же природы. При этом адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т. е. как достройку кристаллической решетки адсорбирующимся ионом. Согласно Панету и Фаянсу, кристаллы достраиваются лишь теми ионами, которые входят в их состав, или изоморфными с ними. Например, кристаллы AgI, внесенные в раствор KI, адсорбируют на поверхности иодид-ионы. Если же кристаллы AgI внести в раствор AgNO₃, то происходит адсорбция ионов серебра. Понятно, что силы, под влиянием которых происходит такая достройка, являются химическими и одновременно электростатическими, и ионы, достраивающие кристалл, адсорбируются в этом случае особенно прочно.

Если на поверхности адсорбента уже адсорбирован электролит, то при контакте этого адсорбента с другим электролитом почти всегда в той или иной степени протекает обменная адсорбция, или, правильнее, обмен ионов между двойным электрическим слоем адсорбента и средой. При обменной адсорбции адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака, вытесненных с поверхности.

Обменная адсорбция имеет ряд особенностей:

- 1). Обменная адсорбция специфична, т. е. к обмену способны только определенные ионы.
- 2). Обменная адсорбция не всегда обратима.
- 3). Обменная адсорбция протекает достаточно медленно.
- 4). При обменной адсорбции может изменяться *pH* среды, если ионом, обмениваемым адсорбентом, является водородный или гидроксильный ион.

ЛЕКЦИЯ 1

Задачи и разделы физической химии. Основные термодинамические понятия и определения. Первый закон термодинамики. Работа расширения при различных процессах. Энтальпия. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания веществ. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.

1.1 Задачи и разделы физической химии.

Современное определение физической химии – это наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их общие закономерности на основе принципов физики и с использованием физических экспериментальных методов.

Важнейшая проблема современной физической химии – установление связи между строением вещества и его реакционной способностью. Первый учебник по физической химии был издан Нернстом в 1893 году, он назывался “Теоретическая химия на основе правила Авогадро и термодинамики”.

При изучении физико-химических явлений применяют следующие методы:

Квантово-механический метод, использующий понятие дискретности энергии, а также другие ее свойства, относящиеся к элементарным частицам;

Термодинамический (феноменологический) метод, основанный на нескольких законах, обобщающих опытные данные. Он позволяет выяснить свойства системы, не используя сведения о строении молекул или механизме процессов;

Статистический метод, объясняющий свойства веществ, состоящих из большого числа частиц (макроскопические свойства), исходя из свойств отдельных частиц (микроскопические свойства) и их распределения в соответствии с теорией вероятности.

Основными разделами физической химии являются:

1. строение вещества;
2. химическая термодинамика (сюда включаются три закона термодинамики, учение о химическом и фазовом равновесии, учение о растворах);
3. электрохимия;
4. химическая кинетика и катализ

1.2 Основные понятия химической термодинамики.

Термин термодинамика был введен в середине XIX века и происходит от двух греческих слов “термо” – температура и “динамика” – работа. *Химическая термодинамика* изучает законы взаимного превращения различных видов энергии, состояние равновесия, а также возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов. Вопрос о скорости протекания химических процессов термодинамика не рассматривает. Химическая термодинамика основана на трех законах (постулатах), иначе называемых началами термодинамики. Эти законы не доказываются, а являются обобщением множества опытных данных, накопленных человечеством. На основе этих законов получены многочисленные следствия, которые лежат в основе строгого описания окружающего нас мира.

Термодинамическая система – это совокупность материальных объектов, выбранных нами произвольно для изучения, которая отделена от всего окружающего (называемого внешней средой) некоторой границей (условной или реальной).

Изолированная система – это система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией и имеет постоянный объем.

Закрытая система – это система, которая не может обмениваться с окружающей средой веществом (т.е. имеет постоянную массу), но может обмениваться энергией (в форме теплоты или работы).

Открытая система – это система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией.

Кроме того, системы могут быть гомогенными (однородными), которые состоят из одной фазы, и гетерогенными (неоднородными), состоящими из двух или более фаз.

Термодинамические параметры состояния системы – (температура, объем, давление и т.д.) – это определенные измеряемые свойства системы, характеризующие ее состояние.

Состояние системы – это совокупность термодинамических параметров системы.

Параметры состояния связаны между собой (в явном или неявном виде) так называемым *уравнением состояния*. Например, для идеального газа уравнением состояния является уравнение Менделеева-Клапейрона, которое для 1 моль газа имеет вид: $pV = RT$,

или $p = \frac{RT}{V}$, или $f(p, V, T) = 0$.

Различают: *экстенсивные* и *интенсивные* свойства

1. *Экстенсивные* свойства, зависят от массы системы (V , m , U , H и т. д.) и обладают аддитивностью: свойство системы равно сумме свойств ее частей.
2. *Интенсивные* свойства, не зависят от массы системы (T , p , μ , ρ и т. д.). Эти свойства не суммируются, а выравниваются.

Важными в термодинамике являются понятия функции состояния и функции процесса.

Функция состояния – это такое термодинамическое свойство системы, величина которого целиком определяется данным состоянием системы, а ее изменение в каком-либо процессе (т.е. при переходе системы из одного состояния в другое) не зависит от пути перехода, а определяется только конечным и начальным состоянием.

Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия $H = U + pV$, энтропия S , энергия Гельмгольца $F = U - TS$, энергия Гиббса $G = H - TS$.

Функция состояния Z обладает следующими свойствами:

1. Пусть $Z = Z(x, y)$, тогда dZ – бесконечно малое изменение функции Z – является полным дифференциалом, что можно записать математически:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

2. $\int_1^2 dZ = Z|_{Z_1}^{Z_2} = Z_2 - Z_1 = \Delta Z$. Т.е. определенный интеграл от полного дифференциала dZ не зависит от пути интегрирования.
3. $\oint dZ = 0$. Интеграл по замкнутому контуру от dZ равен нулю.

Функции процесса (Φ) зависят от пути перехода из одного состояния в другое. Они не имеют полного дифференциала. Их бесконечно малую величину (количество) обозначают $\delta\Phi$, причем

$$\int_1^2 \delta\Phi = \sum \delta\Phi = \Phi \text{ и } \oint \delta\Phi = \Phi \neq 0.$$

Функциями процесса являются, например, работа (A) и теплота (Q).

Термодинамический *процесс* – это изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров состояния (свойств системы).

Изменение состояния системы может происходить при различных условиях, поэтому различают:

1) Равновесные и неравновесные процессы.

Равновесные процессы - это процессы, проходящие через непрерывный ряд равновесных состояний.

Равновесное состояние системы – состояние, не изменяющееся во времени и не требующее для своего поддержания воздействия каких-либо внешних факторов.

Неравновесные процессы — это процессы, после протекания которых систему нельзя вернуть в исходное состояние без того, чтобы в ней не осталось каких-либо изменений..

2). Обратимые и необратимые процессы.

Обратимые процессы – это процессы при протекании которых система возвращается в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. В противном случае процессы будут *необратимыми*.

В дальнейшем часто можно считать понятия обратимого и равновесного процесса совпадающими

3). Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Самопроизвольные – процессы, происходящие сами собой не требующие затраты энергии извне и приближающие систему к равновесию.

Несамопроизвольные – процессы, требующие затраты энергии извне.

Отметим некоторые частные виды процессов, с которыми в дальнейшем придётся иметь дело:

- а) изотермический ($T = \text{const}$);
- б) изобарный ($p = \text{const}$);
- в) изохорный ($V = \text{const}$);
- г) адиабатический (нет обмена теплотой между системой и окружающей средой);
- д) изобарно-изотермический ($p = \text{const}, T = \text{const}$);
- е) изохорно-изотермический ($V = \text{const}, T = \text{const}$).

Химическая реакция – это разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы.

Рассмотрим ещё некоторые понятия.

Энергия – мера способности системы совершать работу.

Внутренней энергией системы называется сумма всех видов энергии, за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

Полная энергия системы равна сумме ее внутренней энергии, кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

За энергию системы в термодинамике принимается ее внутренняя энергия. Внутренняя энергия обозначается символом U . Внутренняя энергия является экстенсивным свойством системы. Нельзя определить абсолютную величину внутренней энергии системы, поскольку неизвестна, например, внутренняя энергия при 0 К. Можно определить только изменение внутренней энергии в результате того или иного процесса (ΔU). В равновесном состоянии система обладает определённым запасом энергии, поэтому внутренняя энергия является функцией состояния.

Работа и теплота – две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

В случае работы энергия передается путем согласованного, упорядоченного, движения частиц.

Работа обозначается символом A , при этом работа положительна ($A > 0$), если она совершается системой против внешних сил, и отрицательна ($A < 0$), если она выполняется над системой

В случае теплоты – энергия передается путем хаотического движения частиц тела.

Теплота обозначается символом Q , при этом она положительна ($Q > 0$), если теплота поступает в систему (такой процесс называется эндотермическим), и отрицательна ($Q < 0$), если теплота отводится из системы (такой процесс называется экзотермическим).

В равновесном состоянии система не обладает ни запасом теплоты, ни запасом работы, поэтому Q и A являются функциями процесса. Передача теплоты или совершение работы осуществляются лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой.

1.3 Первый закон термодинамики.

Первый закон (начало) термодинамики является постулатом, т.е. он не может быть доказан логическим путем. Справедливость его доказывается тем, что ни одно из его следствий не противоречит опытным данным. Количественное выражение первого закона термодинамики для бесконечно малых, элементарных, процессов имеет следующий вид:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{или} \quad (1)$$

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2)$$

Здесь d обозначает полный дифференциал и стоит перед функцией состояния.

U – внутренняя энергия (функция состояния).

dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы U .

δ – бесконечно малая величина (количество) какого-либо свойства, не являющегося функцией состояния системы.

δA – элементарная работа (бесконечно малое количество работы).

Формулировки первого закона термодинамики:

1. Теплота, подводимая к системе, идет на изменение внутренней энергии (функция состояния системы) и на совершение системой работы.
2. Энергия системы постоянна.
3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход её из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.
4. Вечный двигатель 1 первого рода невозможен.

Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода, такая периодически действующая машина (механизм), которая дает возможность получить работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Элементарную работу δA обычно записывают в виде двух слагаемых:

$$\delta A = \delta A' + p dV \quad (3)$$

$\delta A'$ - элементарная полезная работа,

$p dV$ - элементарная объемная работа, ее часто называют элементарной работой расширения, она относится к случаю, когда система сама совершает работу против внешнего давления. Если система совершает работу только против внешнего давления, тогда $\delta A' = 0$ и $\delta A = p dV$.

В общем случае выражение первого закона термодинамики в дифференциальном виде можно записать как:

$$\delta Q = dU + \delta A' + p dV \quad (4)$$

Из дифференциальной формы записи первого закона путем интегрирования легко можно получить интегральную форму записи:

$$Q = \Delta U + A \quad \text{или} \quad (5)$$

$$\Delta U = Q - A \quad (6)$$

При $p = \text{const}$:

$$Q = \Delta U + A' + p \Delta V \quad (7)$$

1.4 Теплота процессов при постоянном объеме (Q_V)

и постоянном давлении (Q_p).

Рассмотрим химическую реакцию $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C$

Для нее $\delta A' = 0$, $\delta A = p dV$, тогда первый закон термодинамики в дифференциальной форме можно записать следующим образом:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (17)$$

1). Рассмотрим *изохорный процесс* ($V = \text{const}$).

В этом случае $dV = 0$. Отсюда получим: $\delta Q_V = dU$ или, интегрируя:

$$Q_V = \Delta U.$$

То есть, если реакция протекает при постоянном объеме, то ее тепловой эффект Q_V равен изменению внутренней энергии системы в результате реакции. Однако, поскольку внутренняя энергия есть функция состояния системы, то Q_V приобретает свойства функции состояния системы.

2). Рассмотрим *изобарный процесс* ($p = \text{const}$).

Тогда $p dV = d(pV)$;

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) \quad (18)$$

Под знаком дифференциала стоит некоторая функция состояния. Обозначим ее через

$$H = U + pV \quad (19)$$

и назовем энтальпией.

Тогда получим:

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H.$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии ΔH и обладает свойствами функции состояния.

1.5 Закон Гесса.

Этот закон был открыт Гессом в 1840 г. на основании обобщения множества экспериментальных данных.

Формулировка закона Гесса:

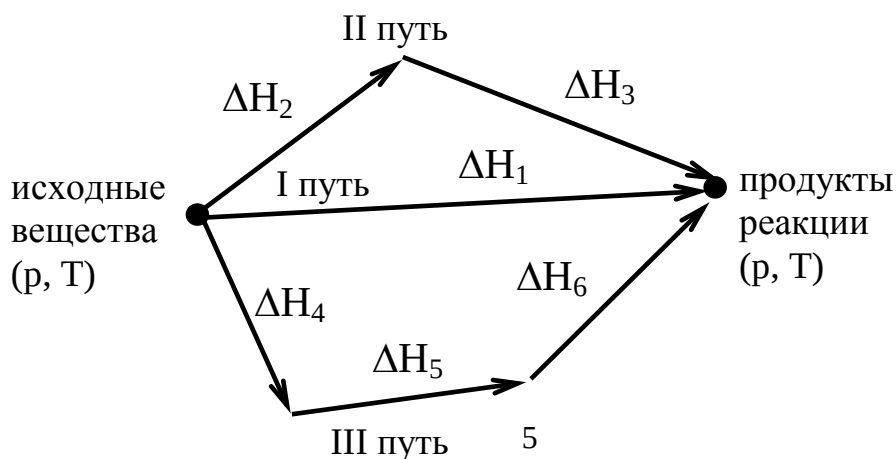
Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении ($Q_p = \Delta H$) или при постоянном объеме ($Q_V = \Delta U$) и постоянной температуре, определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции (т.е. реакцию можно проводить в одну, две, три и т.д. стадии).

Закон Гесса основан на том, что Q_p и Q_V – функции состояния (в отличие от Q).

$$Q_V = \Delta U, \quad V = \text{const},$$

$$Q_p = \Delta H, \quad p = \text{const} \quad (20)$$

Рассмотрим процесс перехода от исходных веществ к продуктам реакции при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Тогда $Q_p = \Delta H$. Составим так называемый термохимический цикл. Пусть от исходных веществ к продуктам реакции можно перейти тремя различными путями - в одну, две или три стадии:



По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$.

Следствия из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования из простых веществ ($\Delta_f H$) продуктов реакции и суммой теплот образования из простых веществ исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Математическое выражение для первого следствия из закона Гесса можно записать в следующем виде:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{исходные вещества}} \nu_j \Delta_f H_j \quad (21)$$

Теплота образования $\Delta_f H$ - это тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ.

Стандартное состояние характеризуется и давлением $p = 1 \text{ атм } 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Тепловые эффекты, отнесённые к этим условиям, называются стандартными тепловыми эффектами.

Стандартная энтальпия (теплота) образования соединения из простых веществ ($\Delta_f H^0_{298}$) – это есть тепловой эффект реакции образования 1 моль данного соединения из соответствующих количеств простых веществ при стандартных условиях.

Простые вещества - это химические элементы или вещества, взятые в тех агрегатных состояниях или кристаллических модификациях, в которых они устойчивы при стандартном состоянии.

Принято, что для простых веществ $\Delta_f H^0_{298} = 0$.

Второе следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания ($\Delta_c H$) исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Математическое выражение для второго следствия из закона Гесса можно записать в следующем виде:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum_{\text{исходные вещества}} \nu_j \Delta_c H_j - \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_c H_i \quad (22)$$

Стандартная энтальпия (теплота) сгорания соединения (обозначаемая как $\Delta_c H^0_{298}$) – это есть тепловой эффект реакции окисления 1 моль данного соединения газообразным молекулярным кислородом при стандартных условиях с образованием соответствующих количеств следующих веществ (если не указано иначе): CO_2 , газ, H_2O жидк., N_2 , газ, Hhal , (Cl, Br), SO_2 газ. и др.

Единицы измерения $[\Delta_f H]$ и $[\Delta_c H]$ равны кДж/моль, $[\nu]$ = моль, $[\Delta H_{\text{реакции}}]$ = кДж!

1.6 Связь между Q_p и Q_v для химических реакций.

Рассмотрим реакцию, протекающую при постоянном давлении p . По определению:

$$H \equiv U + pV; \text{ тогда}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + p\Delta V \\ Q_p &= Q_v + p\Delta V \\ Q_p - Q_v &= p\Delta V\end{aligned}\quad (23)$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то, считая их идеальными газами, с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$p\Delta V = \Delta n_{\text{газ}}RT, \quad (24)$$

можно получить выражения:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{газ}}RT \text{ или } Q_p = Q_v + \Delta n_{\text{газ}}RT \text{ или } Q_p - Q_v = \Delta n_{\text{газ}}RT,$$

где $\Delta n_{\text{газ}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в результате одного пробега реакции,

$$\text{т.е. } \Delta n_{\text{газ}} = \sum_{\text{продукты}} \nu_{i,\text{газ}} - \sum_{\text{исходные вещества}} \nu_{j,\text{газ}} \quad (25)$$

Один пробег реакции означает, что в реакцию вступило такое количество молей каждого из веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

1.7 Теплоемкость вещества

Теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.

$$Q = \bar{C} \cdot m \cdot \Delta T = \bar{C} \cdot m(T_2 - T_1) \quad (26)$$

Теплоёмкость, рассчитанная на 1 моль вещества, называется *молярной*, а на единицу массы – *удельной*.

Размерность удельной теплоемкости $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$.

Размерность молярной теплоемкости $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Различают также понятия истинной и средней теплоемкостей.

Средней молярной теплоемкостью $\bar{C}$ в интервале температур $T_1 \div T_2$ называется отношение конечного количества теплоты Q , которое необходимо подвести к 1 моль вещества, чтобы изменить его температуру от T_1 до T_2 , к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (27)$$

Истинная молярная теплоемкость C – это отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , которое нужно подвести к 1 моль вещества, чтобы повысить его температуру на бесконечно малую величину dT , к этому бесконечно малому приращению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C} \quad (28)$$

Существуют также теплоемкости при постоянном объеме (*изохорная теплоемкость*, C_v) и постоянном давлении (*изобарная теплоемкость*, C_p).

$$\begin{aligned}C_v &= \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT}, \\ C_p &= \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}.\end{aligned}\quad (29)$$

Следует знать, что теплоёмкость при постоянном давлении C_p больше, чем теплоёмкость при постоянном объёме C_v , так как нагревание вещества при постоянном давлении сопровождается работой расширения, т.е.

$$C_p - C_v = A_{\text{расш.}} \quad (30)$$

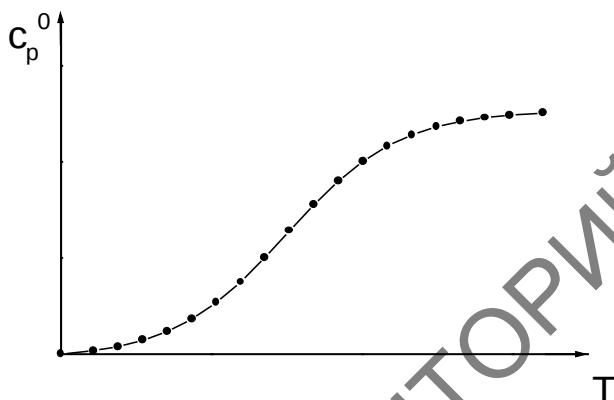
Для идеальных газов справедливо уравнение Майера:

$$C_p - C_v = R \quad (31)$$

Величина R (универсальная газовая постоянная) равна работе расширения 1 моль идеального газа (при $p = \text{const}$) при увеличении его температуры на 1 градус. ($R=8,314$ Дж/(моль·К))

В справочниках приведены значения стандартной молярной изобарной истинной теплоемкости $C_{p, 298}^0$, а также средней молярной изобарной теплоемкости ($\bar{C}_p$).

Теплоемкость любого вещества – это свойство, зависящее от температуры. Эту зависимость нельзя предсказать теоретически, она определяется экспериментально с помощью специальных устройств – калориметров.



Обычно для температур выше комнатной температурную зависимость теплоемкости записывают в виде следующих полиномов:

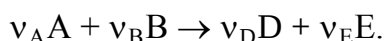
$$C_p^0 = a + bT + cT^2$$

или

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (32)$$

1.7 Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Рассмотрим при $p = \text{const}$ реакцию:



Так как

$$\Delta_r H = \sum_{\text{прод}} \nu_i H_i - \sum_{\text{исх}} \nu_j H_j, \quad (33)$$

то для рассматриваемой реакции :

$$\Delta_r H = \nu_D H_D + \nu_E H_E - \nu_A H_A - \nu_B H_B,$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_i H_i,$$

где $\nu_i > 0$ – для продуктов реакции, $\nu_i < 0$ – для исходных веществ. Здесь везде H_i – энтальпия 1 моль i -ого реагента.

При постоянном давлении $p = 1 \text{ атм.}$
$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_p^0 \quad (34)$$

Для практических расчетов уравнение Кирхгофа надо проинтегрировать, предварительно разделив переменные:

$$\int_{\Delta H_{T_1}^0}^{\Delta H_{T_2}^0} d\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT; \quad (35)$$

Получим уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT \quad (36)$$

На практике удобно выбрать $T_2 = T$, $T_1 = 298 \text{ К.}$ Тогда получим:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT; \quad (37)$$

При вычислениях, в которых не нужна высокая точность, используются следующие приближения:

1) Считают, что ΔC_p^0 не зависит от температуры, и принимают величину ΔC_p^0 равной изменению средней теплоемкости ($\Delta C_p^0 = \Delta \bar{C}_p^0$).

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p^0 (T - 298). \quad (38)$$

2) Считают, что $\Delta C_p^0 = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298). \quad (39)$$

ЛЕКЦИЯ 2

Второй закон термодинамики. Энтропия. Вычисление изменения энтропии для различных процессов. Постулат Планка. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Самопроизвольное протекание химических реакций. Расчет изменения энергии Гиббса в химических реакциях. Химический потенциал. Активность и летучесть.

2.1 Второй закон термодинамики.

Первый закон термодинамики не дает критериев направления самопроизвольных и несамопроизвольных процессов и условий, при которых наступает состояние равновесия. Лишь с появлением в термодинамике понятия энтропия появляется строгий критерий направления самопроизвольных процессов. Термин энтропия, как и второй закон термодинамики, были введены Клаузиусом в середине XIX века. Карно показал, что в тепловых машинах теплота, полученная от источника тепла, не может быть полностью переведена в механическую работу, а часть ее должна быть передана третьему телу – холодильнику. Это обобщение по существу выражает второй закон термодинамики и может рассматриваться как одна из формулировок второго закона термодинамики. Рассмотрим также некоторые другие формулировки второго закона:

Формулировка Клаузиуса (1850 г.). *Невозможен самопроизвольный процесс передачи теплоты от холодного тела к горячему.*

Формулировка Кельвина (Томсона) (1851 г.). *Невозможно превратить теплоту какого-либо тела в работу, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела;*

Формулировка по Оствальду. *Вечный двигатель второго рода невозможен (т.е. не существует машины, которая бы полностью превращала теплоту в работу).*

Клаузиус, рассматривая обратимый циклический процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, разбил его на бесконечно малые участки, просуммировал (учитывая знаки δQ) все величины $\frac{\delta Q}{T}$ (элементарная приведенная теплота), и показал, что для обратимого процесса

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = 0.$$

Если вспомнить свойства функции состояния, то для какой-то функции состояния Z интеграл $\oint dZ = 0$, поэтому величина $\frac{\delta Q}{T}$ связана с какой-то функцией состояния. Эту функцию состояния называли *энтропией* (S).

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad \text{или} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (1)$$

Выражение $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (равенство Клаузиуса) – это дифференциальная форма записи второго закона термодинамики для обратимых процессов. Для необратимых процессов, как показал Клаузиус, справедливо неравенство

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}, \quad (2)$$

это дифференциальная форма записи второго закона термодинамики для необратимых процессов. В общем виде дифференциальная форма записи второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов может быть представлена в виде:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3)$$

Единица измерения энтропии - такая же как и у соответствующей теплоемкости: молярной

(молярной) – $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, удельной – $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \right)$.

Энтропия – экстенсивная величина, т.е. пропорциональна массе системы.

Первый и второй законы термодинамики можно объединить в так называемый объединенный первый и второй закон термодинамики, который для обратимых процессов можно записать следующим образом:

$$TdS = dU + \delta A' + pdV. \quad (4)$$

Если работа производится системой только против внешнего давления, то $\delta A=0$ и получаем:

$$TdS = dU + pdV \quad (5)$$

Отсюда вытекает, что:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV, \quad (6)$$

т.е. энтропия S является функцией внутренней энергии U и объема V : $S=f(U,V)$.

В общем виде объединенный первый и второй закон термодинамики можно записать следующим образом:

$$TdS \geq dU + \delta A' + pdV \quad (7)$$

Если рассматривать только объемную работу, то получим:

$$TdS \geq dU + pdV \quad (8)$$

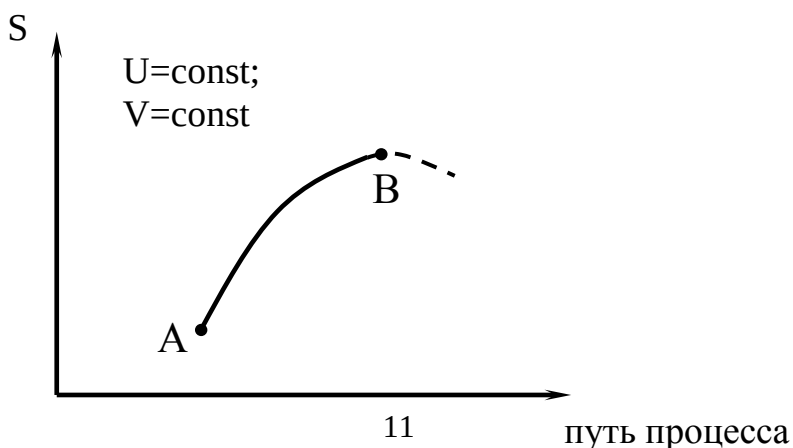
Второй закон термодинамики для изолированных систем.

Для изолированной системы $\delta Q = 0$, $m = \text{const}$, $U = \text{const}$, $V = \text{const}$. Для необратимых процессов, протекающих в такой системе, можно записать, что

$$\begin{aligned} dS_{\text{необр.}} &> 0 \\ \Delta S_{\text{необр.}} &> 0 \end{aligned} \quad \text{т.е.} \quad S_2 > S_1 \quad (9)$$

Выражения $dS > 0$ и $\Delta S > 0$ можно рассматривать как математическую запись второго закона термодинамики, который для изолированной системы формулируется следующим образом: *в изолированной системе любой самопроизвольный процесс протекает только с увеличением энтропии, причем процесс закончится тогда, когда энтропия S достигнет своего максимального значения (когда наступит состояние равновесия).*

При равновесии $S_2 = S_{\text{max}} = \text{const}$ и $\Delta S = 0$. Схематически все сказанное можно изобразить на графике зависимости S от пути процесса:



Путь процесса – это какая-либо величина, которая меняется при протекании процесса и поддается опытному определению.

Участок АВ – необратимый самопроизвольный процесс ($\Delta S > 0$), энтропия возрастает; участок ВА – необратимый несамопроизвольный процесс ($\Delta S < 0$), энтропия уменьшается; точка В – равновесное состояние ($S = S_{\max}$).

Следует отметить, что если процесс протекает в неизолированной системе, то для оценки необратимости процесса необходимо иметь величину изменения энтропии системы и величину изменения энтропии окружающей среды.

2.2 Энтропия и термодинамическая вероятность системы.

Только с развитием статистической термодинамики удалось выяснить, что стоит за энтропией. В 1896г. Больцман показал, что смысл энтропии носит статистический (вероятностный) характер.

$$S = k \cdot \ln W, \quad (10)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый постоянной Больцмана или константой Больцмана

$$(k = \frac{R}{N_A} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}),$$

W – термодинамическая вероятность данного состояния системы.

Чем больше неупорядоченность системы, тем система более вероятна, и тем ее энтропия больше. Иными словами, можно сказать, что *энтропия* – это мера хаоса.

Второй закон термодинамики имеет ограниченный (статистический) характер, поскольку он применим к системам, состоящим из большого числа частиц. При этом возможны различные отклонения от второго закона (флуктуации), которые в отдельные моменты времени тем более вероятны, чем меньше частиц содержится в системе (или в отдельном элементе объема системы).

2.3 Расчет изменения энтропии в различных процессах.

Второй закон термодинамики в виде $dS = \delta Q / T$, записанный для равновесных процессов, позволяет вычислить не абсолютное значение энтропии, а только разность энтропий в двух состояниях системы.

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Расчет изменения энтропии в необратимых процессах.

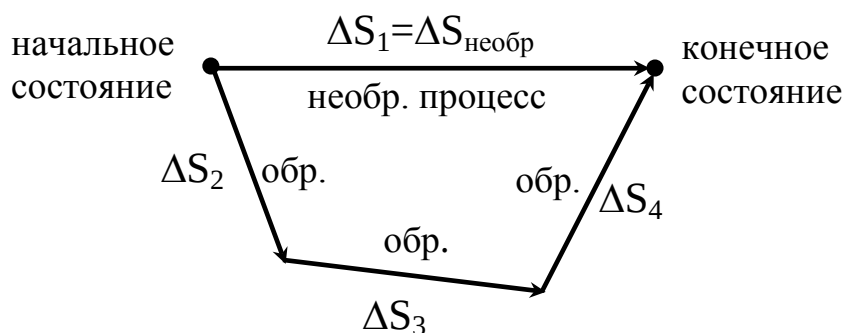
Запишем равенство и неравенство Клаузиуса для обратимого и необратимого процесса:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}; \quad \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} \quad (11)$$

Пусть система из состояния 1 в состояние 2 перейдет двумя путями – обратимым и необратимым. Поскольку энтропия есть функция состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, т.е.

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{обр}} = S_2 - S_1 \quad (12)$$

Поэтому для нахождения изменения энтропии реального необратимого процесса нужно разбить его на стадии, которые проводятся обратимо, вычислить для них изменения энтропии по соответствующим уравнениям для обратимых процессов, а затем просуммировать изменения энтропии ΔS для всех стадий.



$$\Delta S_1 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4. \quad (13)$$

Изменения энтропии в процессе фазового перехода (изотермический процесс).

К изотермическим процессам фазового перехода можно отнести плавление, кипение, и др., здесь $T = \text{const}$. Данный процесс проведем обратимо и рассчитаем изменение энтропии ΔS :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \cdot \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T}; \quad \text{где} \quad (14)$$

Q – величина теплового эффекта соответствующего фазового перехода.

Если рассматривать переход при постоянном давлении, то:

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad \text{где} \quad (15)$$

$\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – энтальпия фазового перехода.

Обычно ΔS относят к 1 моль вещества.

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) вещества от T_1 до T_2

при постоянном объеме.

Рассмотрим моль вещества. При постоянном объеме $\delta Q = \delta Q_V$, но

$$\delta Q_V = dU = C_V dT, \text{ поэтому}$$

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{C_V dT}{T}. \quad (16)$$

Интегрируем:

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}; \quad \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}. \quad (17)$$

Если $C_V = \text{const}$, то получаем для 1 моля:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (18)$$

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) вещества
от T_1 до T_2 при постоянном давлении.

Аналогично предыдущему получим :

$$\begin{aligned}\delta Q &= \delta Q_p = dH, & dH &= C_p dT; \\ \Delta S &= S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T};\end{aligned}\quad (19)$$

Если $p = 1$ атм и $C_p^0 = \text{const}$:

$$\Delta S^0 = C_p^0 \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (20)$$

2.4. Статистическая интерпретация энтропии

Классическая термодинамика рассматривает происходящие процессы безотносительно к внутреннему строению системы; поэтому в рамках классической термодинамики показать физический смысл энтропии невозможно. Для решения этой проблемы [Больцманом](#) в теорию теплоты были введены статистические представления. Каждому состоянию системы приписывается термодинамическая вероятность (определяемая как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы), тем большая, чем более неупорядоченным или неопределенным является это состояние. Т.о., энтропия есть функция состояния, описывающая степень неупорядоченности системы. Количественная связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W \quad (21.)$$

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Статистическое толкование второго начала термодинамики придает энтропии конкретный физический смысл меры термодинамической вероятности состояния системы.

3. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Ранее мы показали, что внутреннюю энергию системы можно условно представить в виде суммы двух величин "свободной" и "связанной" энергии. Возможность рассчитать величину "свободной" энергии, т.е. той части внутренней энергии системы, которую можно превратить в работу, дает тепловая теорема [Нернста](#), называемая также третьим началом термодинамики.

Основные положения тепловой теоремы заключаются в следующем:

1. При абсолютном нуле температуры свободная энергия X равна теплоте процесса.

$$X_0 = Q_0 \quad (I)$$

2. При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость системы равна нулю.

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dX}{dT} = 0 \quad (2)$$

Одной из формулировок третьего начала термодинамики является также постулат [Планка](#):

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Строго говоря, тепловая теорема Нернста и постулат Планка являются следствиями из второго начала термодинамики; но независимо от этого они имеют очень большое значение, позволяя рассчитывать абсолютную энтропию системы и, следовательно, величину свободной энергии системы.

3.1 Расчет абсолютной энтропии

Рассчитаем изменение энтропии некоторой системы при нагревании её от абсолютного нуля до температуры T при постоянном давлении. Из первого и второго начал термодинамики имеем:

$$\delta Q_p = C_p dT \quad (3)$$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} \quad (4)$$

Отсюда:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d \ln T \quad (5)$$

Учитывая, что $S_{T=0} = 0$, получим:

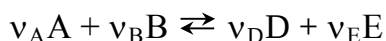
$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T \quad (6)$$

При $T = 0$ любое вещество может находиться только в твердом состоянии. При нагревании вещества возможен его переход в жидкое и затем в газообразное состояние; для фазовых переходов, происходящих в изобарно-изотермических условиях, изменение энтропии равно приведенной теплоте фазового перехода:

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}} \quad (7)$$

Изменение энтропии в химической реакции.

Рассмотрим изменение энтропии в химической реакции:



Изменение энтропии $\Delta_r S$ в результате одного пробега реакции будет равно:

$$\Delta_r S = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S_i - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S_j \quad (8)$$

Если $p=1\text{атм}$, то получим

$$\Delta_r S^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S_i^0 - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S_j^0 \quad (9)$$

При $p=1\text{атм}$, $T=298\text{ К}$,

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S_{i,298}^0 - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S_{j,298}^0 \quad (10)$$

Единица измерения: $[S_{298}^0] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $[\Delta_r S_{298}^0] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

4. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца

В изолированных системах энтропия только увеличивается и при равновесии достигает максимума. Поэтому она может быть использована в качестве критерия возможности протекания самопроизвольных процессов в таких системах. Однако на практике большинство процессов происходит в неизолированных системах, вследствие чего для них надо выбрать свои критерии направления самопроизвольных процессов и достижения равновесия. Такие критерии выражаются иными термодинамическими функциями, отличными от энтропии. Они называются характеристическими функциями.

Рассмотрим объединенный первый и второй закон термодинамики в дифференциальной форме:

$$TdS \geq dU + \delta A' + pdV, \quad (1).$$

Выразим отсюда элементарную полезную работу $\delta A'$:

$$\delta A' \leq -dU + TdS - pdV, \quad (2)$$

Рассмотрим два случая:

- 1) Пусть система переходит обратимо из состояния 1 в состояние 2 при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, т.е. рассмотрим обратимый изохорно-изотермический процесс. Получим (т.к. $dV=0$):

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) = -d(U - TS). \quad (3)$$

Под знаком дифференциала стоит некоторая функция состояния. Обозначим ее через F :

$$U - TS = F \quad (4)$$

и назовем энергией Гельмгольца (старое название: изохорно-изотермический потенциал). Тогда получим:

$$\delta A' = -dF_{V,T}. \quad (5)$$

Если проинтегрировать (40), то получим:

$$A' = -\Delta F_{V,T} \quad (6)$$

величина $\Delta F = F_2 - F_1$ – изменение энергии Гельмгольца, а

$-\Delta F = F_1 - F_2$ – убыль энергии Гельмгольца.

Энергия Гельмгольца является одним из так называемых *термодинамических потенциалов*.

Термодинамический потенциал – это такая функция состояния системы, убыль которой при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2 при двух постоянных параметрах (x и y) равна максимальной полезной работе обратимого процесса $A' = -\Delta \Pi_{x,y}$

- 2) Рассмотрим обратимый изобарно-изотермический процесс ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и проанализируем соотношение (3):

$$\delta A' = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -d(H - TS).$$

Под знаком дифференциала стоит другая функция состояния. Обозначим ее через G :

$$H - TS \equiv G \quad (6)$$

и назовем энергией Гиббса (старое название: изобарно-изотермический потенциал). Тогда получим:

$$\delta A' = -dG_{p,T} \quad (7)$$

Проинтегрировав (43) получаем:

$$A' = -\Delta G_{p,T} \quad (8)$$

Здесь $\Delta G = G_2 - G_1$ – изменение энергии Гиббса, $-\Delta G = G_1 - G_2$ – убыль энергии Гиббса.

В ходе обратимого перехода системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянных давлении и температуре совершаемая системой полезная работа равна убыли энергии Гиббса ($-\Delta G$).

Для необратимых процессов, т.к. $A'_{\text{необр}} < A'_{\text{обр}}$, можно записать

$$A'_{\text{необр}} < -\Delta F_{V,T} \quad \text{и} \quad A'_{\text{необр}} < -\Delta G_{p,T}$$

Изменения термодинамических потенциалов можно рассматривать как критерии возможности протекания самопроизвольных процессов и равновесия в термодинамических системах.

В ходе самопроизвольного процесса, протекающего в соответствующих условиях, система сама совершает работу ($A' > 0$) тогда при $V, T = \text{const}$, для необратимого самопроизвольного процесса

$$-\Delta F > 0; \quad \Delta F < 0; \quad F_2 - F_1 < 0; \quad F_2 < F_1$$

$$\text{а при } p, V = \text{const} \quad \Delta G > 0, \quad \Delta G < 0, \quad G_1 - G_2 < 0, \quad G_2 < G_1$$

при равновесии $\Delta F_{V,T} = 0$, $\Delta G_{p,T} = 0$.

Термодинамические потенциалы в ходе самопроизвольного процесса уменьшаются и достигают минимума при равновесии.

4.2. Характеристические функции. Уравнения Гиббса–Гельмгольца.

Характеристическими функциями называются такие функции состояния системы, посредством которых и их частных производных могут быть выражены в явной форме все термодинамические свойства системы.

Из дифференциальной формы объединенного первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов выразим величину dU :

$$TdS = dU + \delta A' + pdV, \text{ откуда}$$

$$dU = TdS - \delta A' - pdV. \quad (9)$$

Если полезная работа отсутствует (т.е. $\delta A' = 0$), то получим:

$$dU = TdS - pdV \quad (10)$$

Вспомним теперь следующие соотношения:

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (11)$$

$$F = U - TS \quad (12)$$

Если найти значения полных дифференциалов dG , dF и учесть соотношение (10) для dU , то можно получить следующие выражения для dG , dF :

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \quad (13)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad (14)$$

На основании соотношений (13)–(14) можно прийти к выводам, что

$$G = G(p, T); \quad F = F(V, T),$$

С помощью полученных выше соотношений можно получить выражения, называемые уравнением (или уравнениями) Гиббса–Гельмгольца, учитывая, что температура – постоянная:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (16)$$

Последние два равенства и есть искомые зависимости ΔG и ΔF от температуры и их называют уравнениями Гиббса–Гельмгольца.

4.3. Самопроизвольное протекание химической реакции. Расчет изменения энергии Гиббса в химических реакциях

Самопроизвольно может протекать та реакция, для которой $\Delta_r G_{298}^0 < 0$.

Стандартное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum (v \cdot \Delta_f G_{298}^0)_{\text{продуктов}} - \sum (v \cdot \Delta_f G_{298}^0)_{\text{исходн. в-в.}}, \quad (17)$$

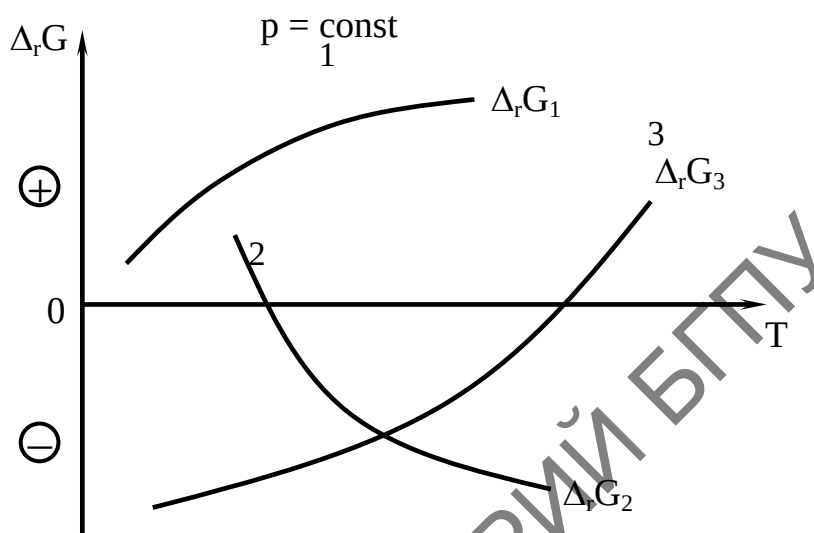
где v – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

По знаку ΔG_{298}^0 можно определить может ли реакция протекать самопроизвольно при $p=1\text{ атм}$

Пусть имеются три химические реакции (1-3), для которых известны значения $\Delta_r G_1$, $\Delta_r G_2$, $\Delta_r G_3$ при различных температурах. Построим графики зависимостей $\Delta G = f(T)$. Например, получим следующую картину:

При постоянных давлении и температуре реакция (1) термодинамически невозможна при всех температурах, т.к. для нее $\Delta G_1 > 0$ при всех температурах. Реакция (2) может протекать самопроизвольно при высоких температурах (там, где $\Delta G_2 < 0$), но не может протекать при низких температурах (там, где $\Delta G_2 > 0$). Реакция (3) может протекать самопроизвольно при низких температурах ($\Delta G_3 < 0$), но не может протекать при высоких температурах ($\Delta G_3 > 0$).



4.4 Химический потенциал.

Для системы, состоящей из одного вещества, справедливо:

$$G = f(T, p), \quad (18)$$

Любая экстенсивная функция состояния является функцией количества вещества в системе.

Поэтому, если система состоит из нескольких компонентов, то

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i), \quad (19)$$

где n_i – число молей i -го компонента. Продифференцируем (62) по n_i при $p, T, n_{j \neq i} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (20)$$

Величину $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$ Гиббс назвал *химическим потенциалом* и обозначил μ_i . Его ещё называют *парциальной мольной энергией Гиббса* (парциальная термодинамическая функция Гиббса)

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

Можно дать следующее определение химического потенциала:

Это *изменение энергии Гиббса однородной многокомпонентной системы при добавлении к ней 1 моля данного компонента при постоянных давлении, температуре и составе системы (т.е. добавление должно происходить при бесконечно больших количествах всех компонентов, чтобы состав системы не изменился).*

Химический потенциал в отличие от, например, энергии Гиббса G , – интенсивная величина, т.е. он не зависит от массы системы, а зависит от природы системы и ее состава, температуры и давления. Вообще говоря, μ_i зависит от силы химического взаимодействия данного компонента с другими компонентами: чем это взаимодействие сильнее, тем меньше μ_i . Сила взаимодействия зависит от концентрации компонента, причем, чем меньше концентрация i -ого компонента, тем взаимодействие сильнее, и тем меньше μ_i . Вещество стремится переходить из состояния, где его μ больше, в состояние, где его μ меньше (т.е. туда, где сильнее взаимодействие данного компонента с другими компонентами).

Любая энергетическая характеристика есть произведение интенсивного фактора на экстенсивный. В нашем случае μ_i – интенсивный параметр, а n_i – экстенсивный. Тогда:

$$dG_i = \mu_i dn_i \quad \text{при } T, p = \text{const.} \quad (21)$$

Введение некоторого количества dn_i молей i -го компонента при постоянном количестве других компонентов и постоянных T и p будет увеличивать значение энергии Гиббса на величину $dG_i = \mu_i dn_i$. Аналогичные изменения будут вызваны прибавлением других компонентов. Общее изменение энергии Гиббса системы при добавлении в нее нескольких компонентов равно:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + Vdp - SdT, \quad (22)$$

или, в общем случае,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (23)$$

Это уравнение получило название *фундаментального уравнения Гиббса*.

Проинтегрируем соотношение (64) при постоянном составе системы (т.е. когда $\mu_i = \text{const}$):

$$\int_0^G dG = \int_0^{n_i} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

получим:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \int_0^{n_i} dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (24)$$

Соотношение (67) иногда называется уравнением Гиббса-Дюгема (чаще данное уравнение записывают таким образом:

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad \text{где } x_i \text{ – молярная доля } i\text{-ого компонента.})$$

При $p, T = \text{const}$ для химической реакции верно:

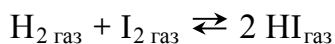
$$\Delta G = \sum_i (\mu_i n_i)_{\text{продукты}} - \sum_i (\mu_i n_i)_{\text{исходные}}. \quad (25)$$

ЛЕКЦИЯ 3

Термодинамика химического равновесия. Константа химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле-Шателье. Изотерма химической реакции. Равновесие в гетерогенных реакциях. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.

3.1 Закон действующих масс. Константа химического равновесия.

Существуют реакции, протекающие в двух противоположных направлениях, которые называются обратимыми



С течением времени скорость (V) прямой реакции, которая пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, будет уменьшаться, так как уменьшаются концентрации исходных веществ (H_2 и I_2), а скорость обратной реакции, которая пропорциональна концентрации HI в квадрате, увеличивается, так как увеличивается концентрация HI . Наконец, наступит такой момент, когда $V_{\text{прямой}} = V_{\text{обратной}}$, т. е. наступает состояние химического равновесия.

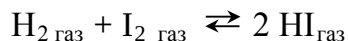
Устойчивые равновесия (в том числе и химические) характеризуются следующими общими признаками:

1. Неизменностью равновесного состояния системы при сохранении внешних условий.
2. Подвижностью равновесия
3. Динамическим характером равновесия, т.е. установлением и сохранением его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов.
4. Возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон (т.е. вводя только исходные вещества, либо только продукты реакции).
5. Минимальным значением G (или F или соответствующим экстремальным значением другой характеристической функции при иных путях проведения процесса).

Можно вывести конкретные условия равновесия, одним из которых является закон действующих масс (закон действия масс), который был выведен кинетическим способом Гульдбергом и Вааге в 1867г. (кинетический метод менее строгий, чем термодинамический).

Кинетический вывод закона действующих масс.

Рассмотрим обратимую реакцию:



Для прямой реакции при постоянной температуре скорость реакции равна:

$$V_{\text{прямой}} = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

Для обратной реакции скорость равна:

$$V_{\text{обратной}} = k_2 c_{\text{HI}}^2$$

Это математическая форма записи так называемого основного постулата химической кинетики. Здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции.

При равновесии: $V_{\text{прямой}} = V_{\text{обратной}}$, т.е

$$k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = k_2 \cdot c_{\text{HI}}^2,$$

откуда
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} \quad \text{или} \quad k_c = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}},$$

где $k_c = \frac{k_1}{k_2}$.

Здесь k_c – константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации (ее иногда называют классической константой равновесия или концентрационной константой равновесия). Это и есть математическое выражение закона действующих масс для рассмотренной реакции, который формулируется следующим образом:

отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ при данной температуре есть величина постоянная для данной реакции.

Термодинамическая константа равновесия.

Химические реакции обратимы и могут протекать как в прямом так и в обратном направлении.

В случае реальных систем равновесные концентрации заменяют на равновесные активности (a_i) и получают термодинамическую константу химического равновесия:

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = \prod_i a_i^{v_i},$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Величины v_i положительны для продуктов реакции и отрицательны для исходных веществ.

Константы химического равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления p_i или равновесные фугитивности f_i участников реакции, имеют вид:

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} = \prod_i p_i^{v_i},$$

$$K_f = \frac{f_C^{v_C} \cdot f_D^{v_D}}{f_A^{v_A} \cdot f_B^{v_B}} = \prod_i f_i^{v_i}.$$

Один из важных выводов из закона действия масс является взаимосвязь парциальных давлений (или концентраций) всех веществ, участвующих в реакции. В условиях равновесия парциальные давления (или концентрации) всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Нельзя изменить парциальное давление (или концентрации) ни одного из них, без изменения парциальных давлений (или концентраций) всех остальных веществ, участвующих в реакции, чтобы сохранилось прежнее численное значение константы равновесия при данных условиях.

3.2 Условия равновесия для химической реакции.

Рассмотрим реакцию: $N_{2 \text{ газ}} + 3 H_{2 \text{ газ}} \rightleftharpoons 2 NH_{3 \text{ газ}}$ протекающую при $p, T = \text{const}$. Изменения количеств веществ в результате химической реакции связаны между собой. Пусть изменение числа молей N_2 будет $-0,2$ моль; тогда изменение чисел молей (Δn) H_2 и NH_3 , будет, соответственно: $-3 \cdot 0,2 = -0,6$ и $2 \cdot 0,2 = 0,4$ моль. Таким образом видно, что

$$\Delta n_{N_2} \neq \Delta n_{H_2} \neq \Delta n_{NH_3}$$

Но отношения $\frac{\Delta n_i}{v_i}$ будут одинаковыми для всех участников реакции.

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \frac{\Delta n_{N_2}}{-1} = \frac{\Delta n_{H_2}}{-3} = \frac{\Delta n_{NH_3}}{2} = 0,2$$

При этом принято, что $v_i > 0$ – для продуктов реакции, $v_i < 0$ – для исходных веществ.

Величина $\frac{\Delta n_i}{v_i} \equiv \xi$ называется *степенью полноты протекания реакции, химической переменной или числом пробегов реакции*.

Для любой химической реакции:

$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i v_i d\xi, \quad (1)$$

где $dn_i = v_i d\xi$ (ξ – химическая переменная).

Можно показать, что если $\mu_i = \text{const}$ (т.е. если состав системы не меняется), то после интегрирования уравнения (1) получается

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \xi$$

($v_i > 0$ – для продуктов, $v_i < 0$ – для исходных веществ).

Для одного пробега реакции, т.е. в случае, когда $\xi=1$ (когда прореагировали вещества в количествах, равных их стехиометрическим коэффициентам: $\Delta n_i = v_i$), в условиях постоянного состава системы (в условиях бесконечно большого количества всех компонентов, когда химический потенциал $\mu_i = \text{const}$) изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \sum v_i \mu_i \quad \text{или}$$

$$\Delta G = \sum_{\text{прод.}} v_i \mu_i - \sum_{\text{исх. в-ва}} v_i \mu_i$$

Проанализируем последнее выражение.

1) Если $\Delta G < 0$, то

$$\sum v_i \mu_i < 0 \quad (2)$$

В этом случае реакция может протекать самопроизвольно слева направо при постоянных температуре и давлении.

2) Пусть $\Delta G > 0$, тогда

$$\sum v_i \mu_i > 0 \quad (3)$$

В этом случае реакция может протекать самопроизвольно справа налево при постоянных температуре и давлении.

3) Пусть $\Delta G = 0$, тогда

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (4)$$

Система находится в состоянии равновесия.

Условия (2–4) – условия направленности и равновесия процессов для любой химической реакции.

Стандартные условия протекания реакции.

В термодинамике под стандартными условиями понимают, что начальные активности всех компонентов a_i равны единице, т.е. все $a_i = 1$ (в случае идеальных газов это будет, когда все $p_i = 1$ атм), причем начальные количества веществ будут настолько велики (бесконечно большие), что их изменение в результате протекания 1 пробега химической реакции не скажется на изменении состава исходной смеси, т.е. на протяжении реакции активности всех компонентов останутся постоянными и равными единице.

Тогда $\mu_i = \mu_i^0$ (поскольку $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$). В результате получим:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 \quad (5)$$

($v_i > 0$ – для продуктов, $v_i < 0$ – для исходных веществ).

При равновесии будем иметь:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 = 0, \quad (6)$$

ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции, протекающей при описанных выше стандартных условиях, (причем не тогда, когда $p_{\text{общ.}} = 1$ атм, а когда p_i всех участников реакции равны 1 атм и постоянны).

3.3 Изотерма химической реакции.

Уравнение изотермы (или просто изотерма) химической реакции позволяет связать возможное направление химической реакции с исходным составом реагирующих веществ. Уравнение изотермы химической реакции легко получить, используя следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum v_i \mu_i \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln a_i, \end{aligned} \quad (7)$$

где a_i – начальная активность i -ого компонента.

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + \sum v_i RT \ln a_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln a_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (8)$$

Но $\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0$;

поэтому $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$.

В уравнении изотермы химической реакции единицы измерения $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$,

$[\Delta G] = [\Delta G^0] = \text{Дж}$.

Здесь ΔG – изменение энергии Гиббса для одного пробега реакции при заданных температуре и давлении и постоянном составе системы (когда количества всех веществ взяты бесконечно большими и их начальные активности заданы равными a_i)

ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса для одного пробега той же реакции, если начальные активности равны единице.

Если задать начальные активности каждого из участников реакции равными их соответствующим равновесным активностям, то система (реакция) будет находиться в состоянии равновесия, поэтому $\Delta G = 0$, и из уравнения изотермы получим:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \prod_i a_{i, \text{равнов.}}^{v_i} = -RT \ln k_a \quad (9)$$

где $k_a = \prod_i a_{i, \text{равнов.}}^{v_i}$ (10)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} = -RT \ln k_a + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (11)$$

или

$$\Delta G = RT \left(\ln \prod_i a_i^{v_i} - \ln k_a \right)$$

(здесь $v_i > 0$ – для продуктов, $v_i < 0$ – для исходных веществ).

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_a \quad (12)$$

$$k_a = \prod_i a_{i, \text{равнов.}}^{v_i} = \frac{\prod_i a_{i, \text{равнов., продукты}}^{v_i}}{\prod_j a_{j, \text{равнов., исх. в-ва}}^{v_j}}$$

тогда
$$\Delta G = RT \left(\ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - \ln \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{v_i} \right) \quad (13)$$

Для процессов, протекающих при постоянных объеме и температуре, можно получить аналогичное выражение для энергии Гельмгольца, подставив вместо a_i концентрацию c_i :

$$\Delta F = RT \left(\ln \prod_i c_i^{v_i} - \ln k_c \right) \quad (14)$$

где
$$k_c = \prod_i c_{i, \text{равнов.}}^{v_i} \quad (15)$$

По уравнению изотермы химической реакции (11) с учетом соотношения (13) можно определить направление протекания химической реакции при заданных начальных концентрациях (парциальных давлениях) участников реакции и, например, при постоянных давлении и температуре.

Рассмотрим уравнение изотермы химической реакции в виде:

$$\Delta G = RT \left(\ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - \ln \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{v_i} \right), \quad (16)$$

Может быть три случая:

- 1) $\prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} < \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{v_i}$. Следовательно $\Delta G < 0$. В системе термодинамически возможно самопроизвольное протекание прямой реакции при указанных выше условиях.
- 2) $\prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} > \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{v_i}$. Следовательно $\Delta G > 0$. В этом случае термодинамически возможно самопроизвольное протекание обратной реакции.
- 3) $\prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} = \prod_i a_{i, \text{равн.}}^{v_i}$. Следовательно $\Delta G = 0$. Данная система будет находиться в состоянии химического равновесия.

Из анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что, меняя начальные концентрации (парциальные давления) веществ, в принципе, можно менять и направление протекания реакции.

Иногда в качестве критерия приближенной оценки возможности протекания реакции используют не величину ΔG , а величину ΔG^0 , которую можно рассчитать на основании термодинамических характеристик участников реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0; \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 (T - 298); \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 \ln \frac{T}{298}. \quad (18)$$

3.4 Связь между k_p и k_c .

Если рассматривать обратимую газовую реакцию и считать газы идеальными, то выполняются следующие соотношения:

- 1) Закон Менделеева–Клапейрона $pV = nRT$ (или $p_i V = n_i RT$).

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT, \quad \text{где } c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (19)$$

Отсюда можно получить следующие соотношения, показывающие взаимосвязь между k_p и k_c

$$k_p = \left(\prod_i p_i^{v_i} \right)_{\text{равнов.}}, \text{ но т.к. } p_i = c_i RT, \text{ то получим:}$$

$$k_p = \prod_i (c_i RT)^{v_i} = \frac{\prod_i (c_i RT)^{v_{i, \text{прод.}}}}{\prod_j (c_j RT)^{v_{j, \text{исх. в-ва}}}} = k_c \cdot \frac{(RT)^{\sum v_{i, \text{прод.}}}}{(RT)^{\sum v_{j, \text{исх. в-ва}}}} = k_c \cdot (RT)^{\Delta v}.$$

Здесь Δv – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания одного пробега данной реакции.

$$\Delta v = \sum_{\text{прод.}} v_{i, \text{газ}} - \sum_{\text{исх. в-ва}} v_{j, \text{газ}} \quad (20)$$

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta v}. \quad (21)$$

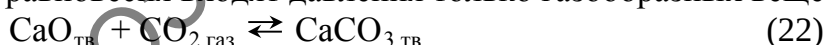
Если парциальные давления компонентов выражены в атмосферах, а концентрации в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$, то в соотношение, (21) связывающее k_p и k_c , вместо R следует ставить величину R

$$= 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

k_p не зависит от давления и концентрации, k_c не зависит от концентрации и от давления.

3.5 Равновесие в гетерогенных реакциях.

До сих пор речь шла о гомогенных реакциях (протекающих в одной фазе). Рассмотрим гетерогенные реакции, в которых не все вещества находятся в газообразном состоянии. В случае гетерогенных систем, в которых жидкие или твёрдые вещества не образуют растворов друг с другом и с газообразными веществами, химические потенциалы этих конденсированных веществ при постоянной температуре будут постоянными, также как и давление насыщенных паров над каждым из таких веществ в смеси. Поэтому в выражения для констант равновесия входят давления только газообразных веществ.



$$k_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}$$

В случае, если в гетерогенной реакции принимают участие растворы, в выражения для констант равновесия будут входить активности (концентрации) этих веществ.

3.6 Принцип Ле-Шателье.

Как отмечалось ранее, химические равновесия являются динамичными и подвижными. При изменении внешних условий может происходить сдвиг равновесия в сторону образования либо продуктов реакции, либо исходных веществ. Впервые принцип смещения равновесия сформулировал А. Ле-Шателье.

Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону того процесса, который уменьшает это воздействие.

Теоретически этот принцип был выдвинут Ф. Брауном и теперь известен, как принцип Ле-Шателье – Брауна.

Обычно в качестве внешних факторов, влияющих на состояние равновесия, рассматривают влияние температуры, давления и изменения концентрации реагирующих веществ. Например, с повышением температуры равновесие смещается в сторону

эндотермической реакции, протекающей с поглощением теплоты. Уменьшение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, протекающей с увеличением числа молей газообразных веществ.

3.7 Влияние температуры на константу химического равновесия.

Уравнение изобары Вант-Гоффа.

Количественно влияние температуры на константу равновесия выражается с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа ($p = \text{const}$) или уравнения изохоры Вант-Гоффа ($V = \text{const}$). Для вывода уравнения изобары Вант-Гоффа из уравнения

$$\Delta G = RT \ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - RT \ln k_a \quad (23)$$

найдем частную производную от ΔG по T при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - R \ln k_a - RT \left(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

Это получено, исходя из того, что начальная активность веществ не зависит от температуры, тогда:

$$(\ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} = \text{const}) \text{ то } \left[\frac{\partial \left(\ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} \right)}{\partial T} \right]_p = 0. \quad (25)$$

Подставляем в уравнение Гиббса-Гемгольца $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$

значения ΔG и $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ из (23) и (25) соответственно

После преобразований имеем:

$$RT \ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - RT \ln k_a = \Delta H + RT \ln \prod_i a_{i, \text{нач.}}^{v_i} - RT \ln k_a - RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T} \right)_p. \quad (26)$$

После преобразований имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (27)$$

Здесь ΔH – тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$.

Уравнение (27) – это уравнение изобары Вант-Гоффа в дифференциальной форме. Это уравнение показывает, как константа равновесия k_a зависит от температуры.

Аналогичным способом, рассматривая ΔF вместо ΔG в соответствующих уравнениях типа (23) и (24), можно получить выражение для уравнения изохоры Вант-Гоффа в дифференциальной форме.

$$\left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Здесь ΔU – изменение внутренней энергии (т.е. тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$).

Если рассматривать газофазную реакцию, то для идеальных газов можно записать $a_i = p_i$ и тогда

$$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (28)$$

Рассмотрим случай, когда реакция проводится в стандартном состоянии при $p = 1$ атм, тогда уравнение (28) примет следующий вид:

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (29)$$

Рассмотрим, как изменяется k_p с изменением температуры. Проанализируем соотношение (29) (здесь ΔH^0 – тепловой эффект соответствующей химической реакции в стандартном состоянии).

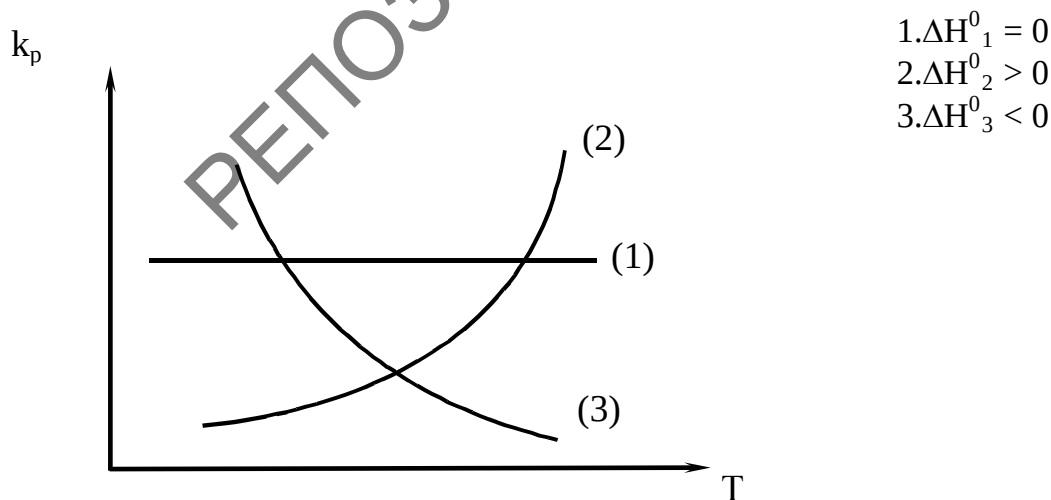
Возможны три случая.

1) $\Delta H^0 > 0$ – эндотермическая реакция, протекающая с поглощением теплоты. Так как $R > 0$; $T^2 > 0$, тогда, $\frac{d \ln k_p}{dT} > 0$. Известно, что если производная функции (у) $y' > 0$, то у – возрастающая функция (т.е. с возрастанием аргумента ее значение увеличивается, а с уменьшением – уменьшается), тогда при увеличении температуры ($dT > 0$) величина $\ln k_p$, а, следовательно, и k_p , возрастает, а при уменьшении температуры k_p уменьшается.

2) $\Delta H^0 < 0$ – экзотермическая реакция, протекающая с выделением теплоты.
 $\frac{\Delta H^0}{RT^2} < 0$; тогда $\frac{d \ln k_p}{dT} < 0$, следовательно, функция $\ln k_p$ убывающая, то есть с ростом аргумента – температуры величина $\ln k_p$ а, значит, и k_p , уменьшается.

3) $\Delta H^0 = 0$; $\frac{d \ln k_p}{dT} = 0$. Функция $\ln k_p$ (а также и k_p) не зависит от температуры, то есть k_p – постоянная при $T \neq \text{const}$.

Зависимость k_p (или $\ln k_p$) от температуры может иметь следующий вид:



Для получения интегральной формы уравнения изобары Вант-Гоффа нужно соответствующую дифференциальную форму проинтегрировать, для чего в уравнении (29) разделим переменные:

$$d \ln k_p = \frac{\Delta H^0 dT}{RT^2}. \quad (30)$$

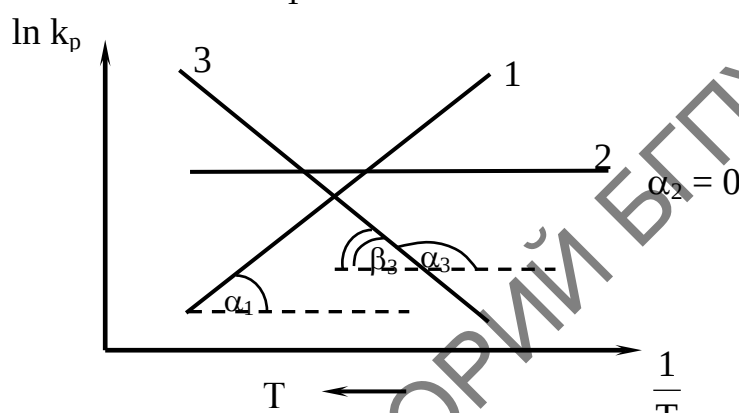
После соответствующих математических преобразований получаем:

$$\ln \frac{k_{p,(T_2)}}{k_{p,(T_1)}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{или}$$

$$\ln \frac{k_{p,(T_2)}}{k_{p,(T_1)}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (31)$$

Таким образом, зная значения константы равновесия ($k_{p,(T_1)}$ и $k_{p,(T_2)}$) при двух температурах (T_1 и T_2), можно рассчитать величину теплового эффекта реакции ΔH^0 или же, зная величину ΔH^0 и значение константы равновесия при какой-либо температуре T_1 , можно определить k_p при другой температуре T_2 .

Из уравнения (31) видно, что, зная зависимость k_p от T , можно графически определить величину теплового эффекта химической реакции. Надо провести линеаризацию соответствующего уравнения (т.е. осуществить выбор соответствующих координат, чтобы получить прямую линию: $y = \ln k_p$; $x = \frac{1}{T}$).



- 1) $\Delta H_1^0 < 0$ (с ростом T величина $\ln k_p$ убывает);
- 2) $\Delta H_2^0 = 0$;
- 3) $\Delta H_3^0 > 0$ (с ростом T величина $\ln k_p$ возрастает).

Из графика можно рассчитать величину теплового эффекта реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\frac{\Delta H_1^0}{R} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \alpha_3 = -\operatorname{tg} \beta_3 = -\frac{\Delta H_3^0}{R}.$$

ЛЕКЦИЯ 4

Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.

4.1 Фазовые равновесия.

Системы бывают гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). *Гомогенная система* состоит из одной фазы, а *гетерогенная* – из нескольких фаз

Фаза – совокупность всех гомогенных (однородных) частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Составляющие вещества системы(s) – это все те химические вещества, которые могут быть выделены из данной системы, могут существовать вне ее длительное время и из которых затем можно составить данную систему.

Независимые компоненты (k) – это те вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии.

Число независимых компонентов k – это наименьшее количество составляющих веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы.

Число независимых компонентов k не всегда совпадает с числом составляющих веществ s :

$$k = s - q,$$

где q – число уравнений связи, которые могут связывать между собой концентрации каких-либо веществ в равновесной системе.

В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и ее составом (например, молярной долей каждого компонента $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$). При этом давление и температура являются *внешними параметрами*.

Диаграмма состояния *гетерогенной системы* – это графическое выражение связи между p , T и составом отдельных фаз равновесной системы.

На диаграммах состояния различают фазовые и фигуративные точки. *Фазовой точкой* называется точка на диаграмме состояния, изображающая состояние равновесной фазы, т.е. давление, температуру и состав.

Фигуративная точка системы – это точка на диаграмме состояния, которая выражает p , T и состав всей системы в целом (а не состав отдельной фазы!).

4.2 Правило фаз Гиббса.

Пусть имеется система, состоящая из трех фаз (I), (II), (III). Тогда условия равновесия можно записать следующим образом:

1) $p^{(1)} = p^{(11)} = p^{(111)}$ – условие механического равновесия,

2) $T^{(1)} = T^{(11)} = T^{(111)}$ – условие термического равновесия,

$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(11)} = \mu_i^{(111)}$ – условие химического равновесия.

Из анализа этих условий и было получено *правило фаз Гиббса*, которое обычно формулируют следующим образом:

Число степеней свободы (f) равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура (T) и давление (p), равно числу независимых компонентов системы (k) минус число фаз (Φ) плюс 2.

Математически правило фаз Гиббса записывается так: $f = k - \Phi + 2$.

Число степеней свободы – это число независимых переменных, которые можно изменять произвольно в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз остались прежними.

Число степеней свободы характеризует *вариантность системы*, которая в зависимости от величины f может быть следующей:

- 1) нонвариантная система (безвариантная, $f = 0$),
- 2) моновариантная система (одновариантная, $f = 1$),
- 3) бивариантная система (двухвариантная, $f = 2$) и т.д.

На практике часто рассматривают влияние только одного переменного внешнего параметра на систему (т.е. берут или постоянное давление (тогда $T \neq \text{const}$), или постоянную температуру (тогда $p \neq \text{const}$)). В этом случае $n=1$ и правило фаз Гиббса имеет вид:
 $f = k - \Phi + 1$. (единица относится к переменному внешнему параметру).

4.3 Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Ограничимся рассмотрением фазовых переходов первого рода, для которых характерно равенство изобарно-изотермических потенциалов двух фаз и скачкообразное изменение энтропии S и объема V .

Будем рассматривать равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы ($k = 1$). Это могут быть следующие процессы:

- а) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{ж}}$ – это процесс плавления (обратный процесс – кристаллизация);
- б) $A_{\text{ж}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ – процесс испарения (обратный процесс – конденсация);
- в) $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{газ}}$ – процесс сублимации (возгонки), (обратный процесс – десублимация или конденсация);
- г) $A_{\text{тв},\alpha} \rightleftharpoons A_{\text{тв},\beta}$ – переход твердого тела из одной полиморфной (аллотропной) модификации в другую.

Для равновесия двух фаз (1) и (2) чистого вещества должны выполняться следующие условия:

$$p^{(1)} = p^{(2)}; \quad (1)$$

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad (2)$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}; \quad (3)$$

Из соотношения (3) получим, что $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ (4)

Но для чистого вещества химический потенциал μ есть ни что иное, как *молярная энергия Гиббса*: $\mu = \bar{G}$.

Поэтому $d\mu = d\bar{G}$.

Но $d\bar{G} = \bar{V}dp - \bar{S}dT$.

Для двух фаз (1) и (2) соотношение (4) примет вид:

$$\bar{V}^{(1)}dp - \bar{S}^{(1)}dT = \bar{V}^{(2)}dp - \bar{S}^{(2)}dT \quad (5)$$

Перегруппируем члены:

$$(\bar{S}^{(2)} - \bar{S}^{(1)})dT = (\bar{V}^{(2)} - \bar{V}^{(1)})dp, \quad \text{откуда}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{(2)} - \bar{S}^{(1)}}{\bar{V}^{(2)} - \bar{V}^{(1)}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}.$$

Таким образом, получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (6)$$

Соотношения (6) – это одна из форм записи уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

Здесь $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ – молярная энтропия фазового перехода (т.е. разность молярных энтропий вещества в двух фазах);

$\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – разность молярных объемов вещества в двух фазах.

Если рассматривать *обратимые изотермические* фазовые переходы, то для них

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}.$$

Тогда уравнения (6) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (7)$$

Соотношение (7) – это тоже уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Здесь T – температура фазового перехода, $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – молярная теплота (энтальпия)

фазового перехода. Величину $\frac{dp}{dT}$ часто называют *температурным коэффициентом*

давления насыщенного пара. Величина $\frac{dp}{dT}$ является угловым коэффициентом

соответствующих кривых $p = p(T)$ (сублимации, испарения, плавления и полиморфных превращений).

Рассмотрим вначале равновесия с участием пара.

а) твердое вещество $\rightleftharpoons$ пар – возгонка (сублимация);

б) жидкость $\rightleftharpoons$ пар – испарение (конденсация).

Если рассматривать равновесия в области температур, далеких от критической, то можно записать:

$$\Delta V_{\text{возг}} = \bar{V}_{\text{пар}} - \bar{V}_{\text{тв}} \approx \bar{V}_{\text{пар}};$$

$$\Delta V_{\text{исп}} = \bar{V}_{\text{пар}} - \bar{V}_{\text{жид}} \approx \bar{V}_{\text{пар}},$$

поскольку объемом конденсированной фазы по сравнению с объемом пара можно пренебречь. Считая, что пар подчиняется законам идеальных газов для 1 моль газа имеем:

$$p \bar{V} = RT \quad \text{и} \quad \bar{V} = \frac{RT}{p},$$

тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \cdot \frac{RT}{p}}$$

$$\text{откуда следует, что} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} \quad (8)$$

Соотношение (8) – дифференциальная форма уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов возгонки или испарения.

Так как $\Delta H_{\text{возг}} > 0$ и $\Delta H_{\text{исп}} > 0$, то $\ln p$ (а, значит, и p) – возрастающая функция, т.е. давление насыщенного пара над веществом увеличивается при увеличении температуры.

Разделим переменные в соотношении (8). Считаем, что в узком температурном интервале $\Delta H_{\text{ф.п.}} = \text{const}$.

1) Возьмем неопределенный интеграл:

$$\int d \ln p = \int \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} dT$$

Отсюда:

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} \quad \text{или} \quad \ln p = A - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} \quad (9)$$

Уравнение прямой в координатах $\ln p$ - $1/T$.

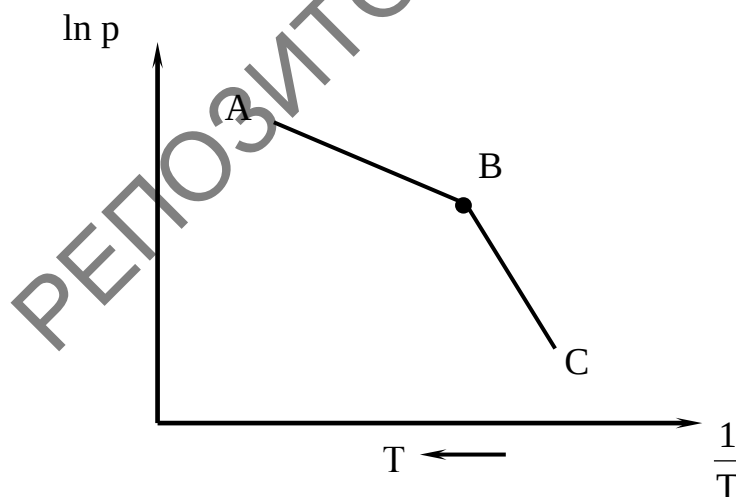
$$\Delta H_{\text{возг}} > \Delta H_{\text{испар}},$$

Поэтому кривая возгонки $p = p(T)$ должна идти круче, чем кривая испарения. Если на одном графике изобразить зависимости в координатах $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, то будет наблюдаться следующая картина:

Линия АВ – соответствует процессу испарения, а линия ВС – процессу возгонки.

2) Возьмем определенный интеграл:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10)$$



Рассмотрим теперь процесс плавления:

Воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса в виде:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V_{\text{плавл.}}}{\Delta H_{\text{плавл.}}} \quad (11)$$

Здесь T – температура плавления;

$\Delta V_{\text{плавл.}} = \bar{V}_{\text{жид}} - \bar{V}_{\text{тв}}$; $\Delta H_{\text{плавл.}}$ – молярная теплота плавления.

Знак производной $\frac{dT}{dp}$ зависит от знака $\Delta V_{\text{плавл.}}$. Обычно $\bar{V}_{\text{жид}} > \bar{V}_{\text{тв}}$, поэтому

$\Delta V_{\text{плавл}} > 0$. Есть несколько исключений (например, вода, висмут, галлий для которых $\Delta V_{\text{плавл}} < 0$).

Температура фазового перехода между конденсированными фазами слабо зависит от давления p , поэтому соотношение (11) можно переписать в виде:

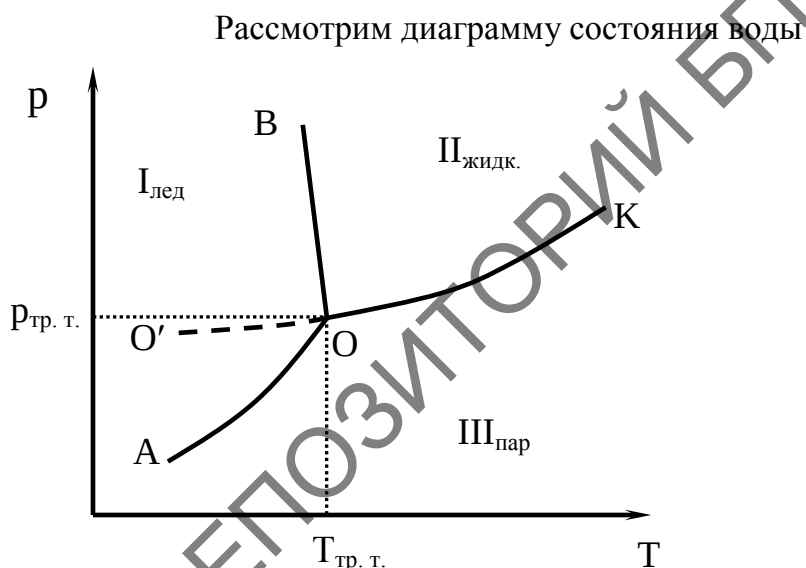
$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \Delta V_{\text{плавл}}}{\Delta H_{\text{плавл}}}$$

4.4 Диаграммы состояния однокомпонентных систем.

В однокомпонентной системе число независимых компонентов $k = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид:

$$f = k - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Все фазы состоят из одного и того же вещества (т.е. имеют одинаковый состав) в различных агрегатных состояниях (газ, жидкость, твердое) или в различных кристаллических модификациях. Поскольку состав фаз не влияет на состояние однокомпонентной системы, поэтому только два параметра (p и T) определяют ее термодинамические свойства.



На диаграмме состояния видны три области (I, II, III), три линии (точнее – четыре, одна линия – пунктирная) и две точки O и K

Области I, II, III – однофазные области, в которых находится по одной фазе воды.

I–область существования твердой воды (льда)

II–область существования жидкой воды;

III–область существования газообразной воды (пара)

В этих областях число фаз $\Phi = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид $f = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2$, т.е. в этих областях система - двухвариантная, и можно одновременно и независимо в некоторых пределах менять давление и температуру. Это не вызовет изменения числа и вида фаз (система будет оставаться в пределах все той же однофазной области).

Кривая АО – это кривая зависимости давления насыщенного пара над льдом от температуры. Ее называют кривой возгонки (сублимации). Кривая ОК, – это кривая зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры, т.е. это кривая испарения. Кривая ОВ – это кривая зависимости температуры замерзания воды (плавления льда) от внешнего давления, т.е. это кривая плавления.

Для воды кривая ОВ имеет отрицательный наклон $\frac{dp}{dT} < 0$, поскольку $\Delta V_{\text{плавл.}} < 0$.

Пунктирная кривая О'О – кривая зависимости давления насыщенного пара над переохлажденной водой.

На кривых АО, ОК и ОВ находятся в равновесии по две соответствующие фазы, $\Phi=2$. Тогда число степеней свободы $f = 3 - 2 = 1$, т.е. система моновариантная, поэтому на этих кривых возможно произвольно (независимо) в некоторых пределах менять или только давление, или только температуру. При этом необходимо в зависимости от изменения первой переменной изменить и другую переменную чтобы оставаться на соответствующей линии ОК, ОВ или АО.

Точка О выражает условия равновесия между паром, льдом и жидкой водой. Это – *тройная точка воды*, в ней в равновесии одновременно находятся три фазы. В точке О число фаз $\Phi=3$ и $f=3-3=0$, т.е. система является нонвариантной или безвариантной. В тройной точке мы не можем изменить ни одного из параметров без изменения (уменьшения) числа фаз в системе. Тройная точка воды есть величина постоянная, тройной точке воды соответствуют следующие параметры: $T_{\text{тр.т.}} = 273,16 \text{ К } (\approx 0,01^\circ\text{C})$ и $p_{\text{тр.т.}} = 610,48 \text{ Па } (\approx 4,579 \text{ мм рт.ст.})$.

Точка К называется *критической*. Она изображает состояние системы, в которой исчезают различия между жидкостью и паром, и их свойства становятся тождественными.

Энантиотропные и монокотропные превращения

Если при температуре перехода превращение одной твердой модификации в другую может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, такой переход называется *энантиотропным*.

Гораздо реже встречаются системы, где самопроизвольные превращения при любых условиях идут только в одном направлении (односторонние). Превращения такого типа называются *монокотропными*.

ЛЕКЦИЯ 5

Растворы, их общая характеристика, способы выражения состава растворов. Растворимость твердых веществ и газов в жидкостях. Идеальные растворы, законы Вант-Гоффа, Рауля и Генри. Криоскопия и эбулиоскопия. Диаграммы состояния раствор — пар для бинарных систем. Законы Коновалова, азеотропные смеси. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости. Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова.

5.1 Растворы, их общая характеристика.

Раствором можно назвать гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, состав которой в определенных пределах может непрерывно изменяться.

Компонент – составная часть раствора, которая может быть выделена из раствора в индивидуальном виде, т. е. в виде чистого вещества.

Растворы классифицируют:

- 1) по степени дисперсности:
 - истинные (молекулярные или атомные смеси компонентов);
 - коллоидные (микрогетерогенные);
 - тонкие механические взвеси (суспензии и эмульсии).
- 2) по агрегатному состоянию:
 - газовые;
 - жидкие;
 - твердые.
- 3) с термодинамических позиций:
 - идеальные;
 - предельно разбавленные ($C_2 \rightarrow 0$);
 - реальные.

Физическая химия изучает термодинамические и другие свойства растворов. Коллоидные растворы и тонкие механические взвеси являются предметом исследования коллоидной химии. Мы будем подробно рассматривать только жидкие растворы.

В жидких растворах обычно различают *растворитель* и *растворенное вещество*, хотя с термодинамической точки зрения эти составляющие раствора равноценны. Свойства растворителя обычно обозначаются индексом (1), а свойства растворенных веществ – индексами (2), (3) и т. д.

Растворителем считают то вещество, которое имеется в растворе в большем количестве. *Растворенные вещества* – остальные компоненты, присутствующие в растворе в меньших количествах.

Существуют различные способы выражения концентраций компонентов.

1) *молярная (мольная) доля* $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ – безразмерная величина; (1)

или $x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$.

Здесь n_i – количество i -ого компонента (моль).

При этом $\sum x_i = 1$ или $\sum x_i = 100\%$.

2) *молярность*, т.е. количество i -ого компонента в молях, содержащееся в 1 литре раствора.

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (2)$$

V – объем раствора в литрах, $[c_i]$ = моль/л.

3) *массовая доля* (W) или *массовое содержание* данного компонента, выраженное в %

$$W = \frac{M_i}{\sum M_i}, \quad \text{или} \quad W(\%) = \frac{M_i}{\sum M_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

Здесь M_i – масса i -ого компонента.

4) *объемная доля* φ_i или $\varphi_i(\%)$

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}, \quad \text{или} \quad \varphi_i(\%) = \frac{V_i}{V} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где V_i – объем i -ого компонента, V – объем всей системы.

5) *моляльность* (m_i) или *моляльная концентрация* – количество i -ого компонента в молях, приходящееся на 1000 г растворителя.

$$m_i = \frac{\frac{n_i}{M}}{\frac{1000}{M}} = \frac{n_i \cdot 1000}{M}, \quad \text{моль/1000 г растворителя}, \quad (5)$$

где n_i – число молей i -ого компонента, M – масса растворителя в граммах.

Уравнение Гиббса-Дюгема.

Известно, что в химической термодинамике одной из важнейших величин является химический потенциал (парциальная молярная энергия Гиббса), определяемая по уравнению:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i = \mu_i.$$

При постоянных p и T справедливо:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

С другой стороны, суммарная энергия Гиббса системы равна

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (7)$$

Продифференцируем уравнение (7):

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i. \quad (8)$$

Сравнивая (6) и (8), получаем

$$\sum n_i d\mu_i = 0. \quad (9)$$

вводим молярную долю разделив все слагаемые суммы на $\sum n_i$

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (10)$$

Уравнение (9) получило название уравнение Гиббса-Дюгема и широко используется в термодинамике растворов.

5.2 Закон Рауля

Изменение термодинамических функций при образовании растворов.

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях с образованием истинных растворов можно мысленно разбить на три стадии:

- 1) ориентация полярных частиц (молекул) растворителя вокруг частиц растворяемого вещества ($\Delta H_1 > 0$);
- 2) разрушение кристаллической решётки ($\Delta H_2 > 0$);
- 3) сольватация частиц растворенного вещества в растворе ($\Delta H_3 < 0$).

Суммарный тепловой эффект образования раствора равен:

$$\Delta_{\text{раств.}} H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0.$$

Образование растворов при смешении двух (и более) жидкостей или растворении газа (газов) в жидкости также сопровождается тепловыми эффектами, связанными с ослаблением связей между частицами растворителя и появлением новых связей между частицами растворителя и растворенных веществ.

Образование любого раствора — процесс самопроизвольный и всегда сопровождается увеличением энтропии: $\Delta_{\text{раств}} S = \Delta_{\text{mix}} S > 0$, при проведении его в условиях постоянной температуры и давления энергия Гиббса должна уменьшаться (т.е. $\Delta G < 0$).

Идеальные растворы образуются лишь в том случае, если вещества, образующие раствор, очень близки по своим свойствам (например, два изотопа или два соседних гомолога). На практике в большинстве случаев при смешении жидких компонентов образуются реальные растворы. В идеальном растворе, состоящем из двух жидких компонентов А и В, все типы взаимодействия ($F_{A-A}=F_{B-B}=F_{A-B}$) - равноценны. При образовании идеального раствора из отдельных компонентов:

1) тепловой эффект смешения равен 0 (теплота не выдел. и не погл.), т.е. $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$;

2) объем системы не изменяется, т.е. $\Delta V_{\text{смеш.}} = 0$;

3) изменение энтропии при образовании идеального раствора совпадает (равно) с изменением энтропии при смешении идеальных газов (для 1 моль смеси $\Delta S_{\text{смеш.}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$).

Здесь x_A и x_B — молярные доли компонентов А и В, соответственно. При этом идеальные растворы образуются самопроизвольно за счет увеличения энтропии ($\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$), поскольку $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$. Кроме того, идеальные растворы подчиняются закону Рауля ($p_i = p_{0,i} x_i$) для всех компонентов при всех температурах и концентрациях.

Реальные (неидеальные) растворы не подчиняются закону Рауля. Это бывает, когда силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов, из которых образуется раствор, не равны силам взаимодействия между разнородными молекулами компонентов в растворе. ($F_{A-A} \neq F_{B-B} \neq F_{A-B}$). При этом многие реальные растворы образуются с выделением или с поглощением теплоты (т.е. $\Delta H_{\text{смеш.}} \neq 0$), с изменением объема (т.е. $\Delta V_{\text{смеш.}} \neq 0$), а изменение энтропии при их образовании не всегда соответствует соотношению $\Delta S_{\text{смеш.}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.

Закон Рауля. Рассмотрим двухкомпонентную систему А–В, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и при любых соотношениях образуют идеальный раствор. При нагревании таких растворов в пар переходят оба компонента, поэтому пар состоит из двух веществ. Общее давление насыщенного пара над раствором равно $p_{\text{общ}} = p_A + p_B$, где p_A и p_B — парциальные давления компонентов А и В соответственно. При этом молярные доли компонентов в паре (y_A, y_B), в соответствии с законом Дальтона, будут равны: $y_A = \frac{p_A}{p_{\text{общ}}}$; $y_B = \frac{p_B}{p_{\text{общ}}}$.

x_A, x_B — молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе (растворе);

В 1887 г. Рауль экспериментально установил, что *при любой заданной температуре парциальное давление насыщенного пара любого компонента над жидким идеальным раствором прямо пропорционально его молярной доле в растворе.*

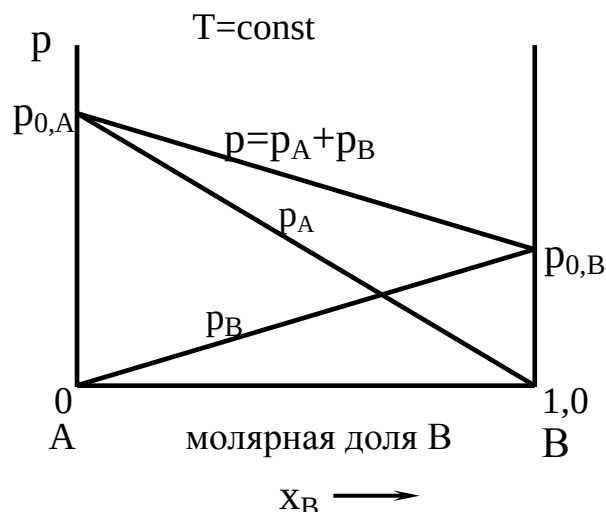
Это и есть закон Рауля, математически его можно записать в виде:

$$p_A = p_{0,A} x_A; \quad p_B = p_{0,B} x_B, \quad \text{где} \quad (11)$$

$p_{0,A}, p_{0,B}$ — давление насыщ. пара над чистыми жидкими компонентами А и В при данной темп.

В общем виде математическое выражение закона Рауля можно записать следующим образом: $p_i = p_{0,i} x_i$.

Изобразим графически данные зависимости (это будут уравнения прямых линий):



Реальные (неидеальные) растворы не подчиняются законам идеальных растворов Рауля в форме $p_i = p_{0i} \cdot x_i$. Отношение p_i / p_{0i} для реальных растворов равно уже не мольной доле, а некоторой функции от температуры и состава раствора: $a_i = f(T, x_i)$, которую Дж. Льюис назвал *термодинамической активностью* i -ого компонента в растворе. В связи с этим для реальных растворов будут иметь место два равенства:

$$p_i / p_{0i} = a_i, \quad (12)$$

если пар подчиняется законам идеальных газов и $f_i / f_{0i} = a_i$ если пар подчиняется законам реальных газов. Активность связана с мольной долей компонента через коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

Величина коэффициента активности указывает на степень отклонения реальных растворов от идеальности (законов идеальных растворов).

Если давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором того же состава ($\gamma_i > 1$), то отклонения от идеальности называются *положительными*.

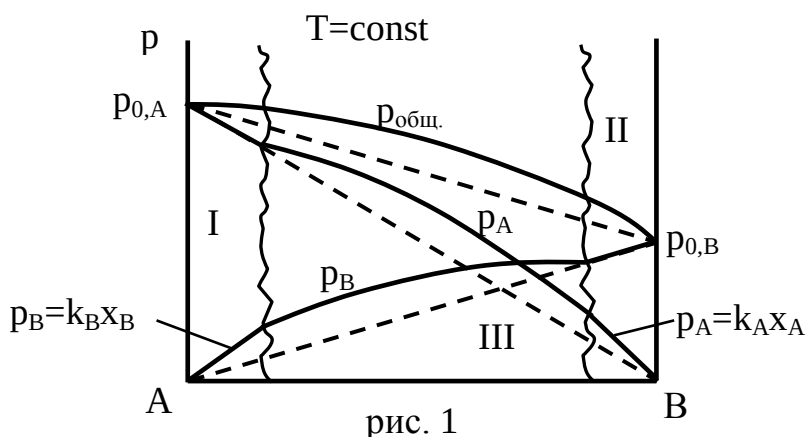
При этом, силы взаимодействия (F) между однородными молекулами компонентов раствора больше сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов раствора (т.е. $F_{A-A} > F_{A-B}$ или $F_{B-B} > F_{A-B}$), и переход компонентов в пар будет энергетически более выгодным. Растворы с положительным отклонением от закона Рауля образуются обычно с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и увеличением объема ($\Delta V > 0$).

Если давление насыщенного пара над реальным раствором меньше, чем над идеальным раствором того же состава ($\gamma_i < 1$), то отклонения от идеальности называются *отрицательными*.

При этом силы взаимодействия (F) между однородными молекулами компонентов раствора меньше сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов раствора (т.е. $F_{A-A} < F_{A-B}$ или $F_{B-B} < F_{A-B}$), то переход компонентов в пар будет энергетически менее выгодным. Такие растворы обычно образуются с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V < 0$).

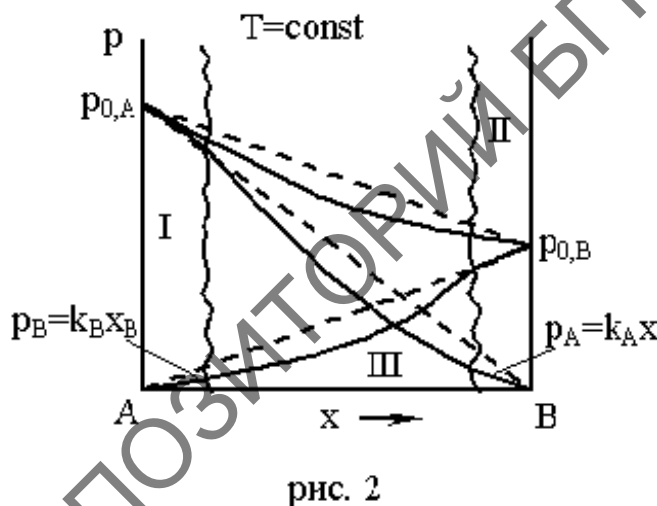
Графически положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля для двухкомпонентных систем обычно изображаются следующим образом:

Положительные отклонения.



Пунктирная линия – для идеального раствора.

Отрицательные отклонения.



Рассмотрим три области: I, II, III.

Область I – это разбавленный раствор компонента В в А (здесь А – растворитель). В области I давление насыщенного пара растворителя (компонента А) подчиняется закону Рауля (сплошная линия совпадает с пунктирной), а для растворенного вещества В – не подчиняется закону Рауля.

Область II – здесь растворителем является компонент В, а компонент А является растворенным веществом. В этой области давление насыщенного пара компонента В подчиняется закону Рауля, а компонента А – не подчиняется.

Области I и II – это области предельно разбавленных растворов.

Закон Генри.

Предельно разбавленными называются такие растворы, в которых молярная доля растворенного вещества $x_2 < 0,005$ и, следовательно, молярная доля растворителя x_1 близка к единице.

Поведение растворенного вещества в предельно разбавленном растворе не подчиняется законам идеальных растворов. Давление насыщенного пара растворенного вещества линейно зависит от его концентрации, но прямая линия не совпадает с линией, соответствующей закону Рауля. Давление пара растворенного вещества подчиняется

закону Генри: для предельно разбавленных растворов парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества пропорционально его молярной доле:

$$p_i = k_i \cdot x_i, \quad (13)$$

где x_i – молярная доля i -го растворенного вещества; k_i – константа с размерностью давления, называемая *коэффициентом (константой) Генри*.

Заметим, что в области I (рис. 1,2) для компонента В закон Рауля не соблюдается, зато здесь наблюдается прямолинейная зависимость между p_B и x_B , т.е. выполняется закон Генри:

$p_B = k_B x_B$, причем $k_B \neq p_{0,B}$. Аналогично для области II закон Генри выполняется для компонента А: $p_A = k_A x_A$.

Таким образом, в предельно разбавленных реальных растворах растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество – закону Генри.

5.3 Диаграммы состояния жидкость-пар для бинарных систем

Обычно для описания состояния растворов используют диаграммы $T_{\text{кип}} - x$ (температура кипения – состав) при $p = \text{const}$ или $p - x$ (давление пара – состав) при $T = \text{const}$.

Рассмотрим случай, когда раствор образован двумя летучими жидкостями.

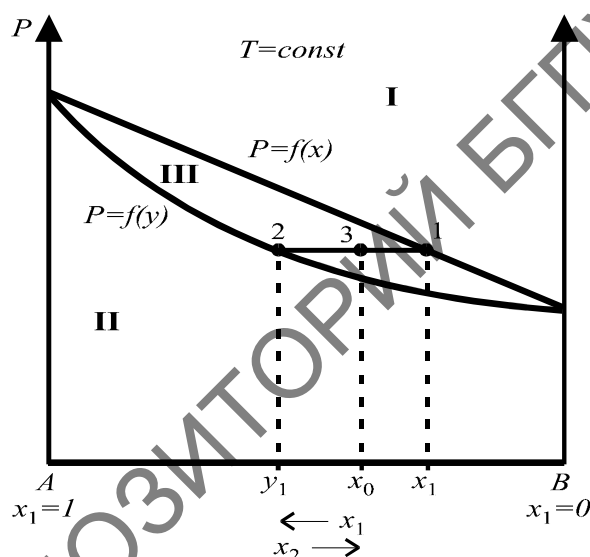


Рис. 3. Зависимость общего давления пара от состава идеального раствора и состава пара.

Точки 1 и 2 на рис. 3 характеризуют состав находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз, соответственно. Точка 3 характеризует валовый (общий) состав системы. В области I диаграммы существует только жидкий раствор, в области II – только пар, в области III жидкая и паровая фазы сосуществуют.

Кривая $p = f(x)$ называется линией жидкости и выражает зависимость давления пара над раствором от состава жидкого раствора.

Кривая $p = f(y)$ называется линией пара и выражает зависимость давления пара над раствором от состава пара.

Интересно отметить, что даже в случае образования идеальных растворов состав пара не совпадает с составом жидкого раствора для большинства идеальных растворов. Так, парциальное давление компонента А в паре над раствором по закону Рауля равно:

$$p_A = p_{0A} \cdot x_A.$$

x_A – мольная доля компонента А в растворе.

С другой стороны, из закона Дальтона следует, что

$$p_A = p_{\text{общ.}} \cdot y_A, \quad (14)$$

где $p_{\text{общ.}}$ — общее давление пара над раствором, y_A — мольная доля компонента А в паре. Тогда

$$p_{0A} \cdot x_A = p_{\text{общ.}} \cdot y_A \quad (15)$$

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_{0A}}{p_{\text{общ.}}} \quad (16)$$

Поскольку давление пара над чистым компонентом А (p_{0A}) всегда больше общего давления пара для случая, представленного на рис.3, то $y_A > x_A$ во всей области концентраций. Для таких систем пар обогащен компонентом А по сравнению с жидким раствором.

С точки зрения здравого смысла (и опыта) пар должен быть обогащен более летучим компонентом (т.е. имеющим либо большее давление насыщенного пара при данной температуре Т, либо более низкую температуру кипения при заданном давлении р).

Температурой кипения раствора ($T_{\text{кип}}$) называют температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешнему давлению р.

Зависимость температуры кипения от состава раствора и пара представлена на рис. 6. В области I диаграммы существует только пар (раствор газов), в области II — только жидкий раствор; область III является областью сосуществования пара и жидкого раствора.

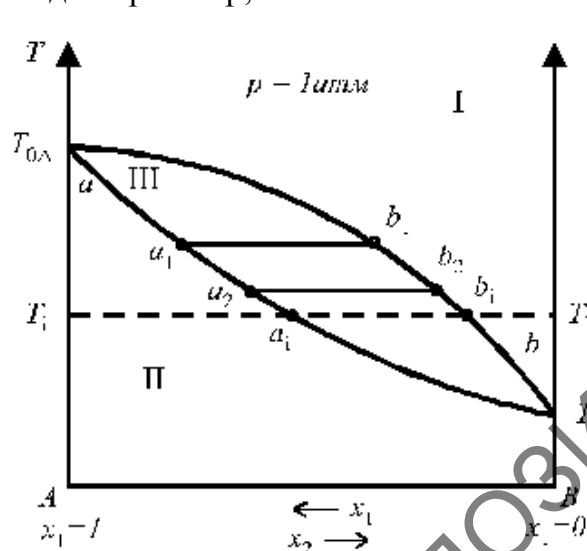


Рис. 4. Зависимость температуры кипения от состава раствора и пара.

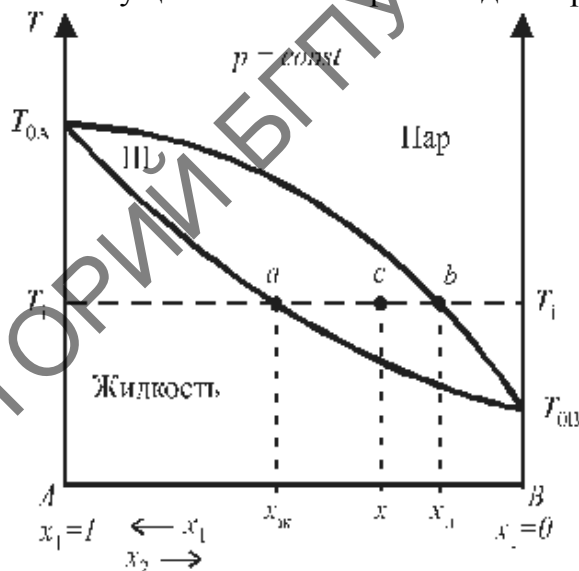


Рис. 5. Диаграмма состояния бинарного раствора при применении к ней правила рычага

Кривая $aa_1a_2...b$ называется *кривой кипения*;

Кривая $ab_1b_2...b$ — *кривой конденсации*;

T_{0A} и T_{0B} — температуры кипения чистых жидкостей А и В (более летучим компонентом является В, так как $T_{0A} > T_{0B}$).

Правило рычага: отношение количества (массы) двух фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной двухфазной области, обратно пропорциональны расстояниям от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы.

Для точки системы, обозначенной фигуративной точкой (с) Рис. 5, правило рычага можно записать следующим образом:

$$\frac{m_{\text{жид}}}{m_{\text{пар}}} = \frac{l_{\text{пар}}}{l_{\text{жид}}} = \frac{cb}{ac} \quad \text{или} \quad m_{\text{жид}} \cdot l_{\text{жид}} = m_{\text{пар}} \cdot l_{\text{пар}}$$

5.4 Законы Коновалова. Азеотропные смеси.

Соотношения между составами равновесных растворов и их паров, а также общим давлением пара над раствором были установлены Д.П. Коноваловым в 1881 году и носят название законов Коновалова.

Первый закон Коновалова гласит: общее давление пара над раствором растёт с ростом доли в растворе легколетучего компонента.

На этом явлении основана фракционная перегонка (ректификация), позволяющая разделить смесь взаимнорастворимых жидкостей.

Второй закон Коновалова касается более частных случаев. Для некоторых реальных растворов с большими отклонениями от закона Рауля на кривых «общее давление пара – состав» могут появляться минимумы или максимумы.

Второй закон Коновалова можно сформулировать следующим образом: в точках экстремумов на кривых общего давления насыщенного пара (или температур кипения) составы пара и сосуществующего с ним в равновесии жидкого раствора совпадают.

Диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара и минимумом на кривой температур кипения представлены на рис. 6.

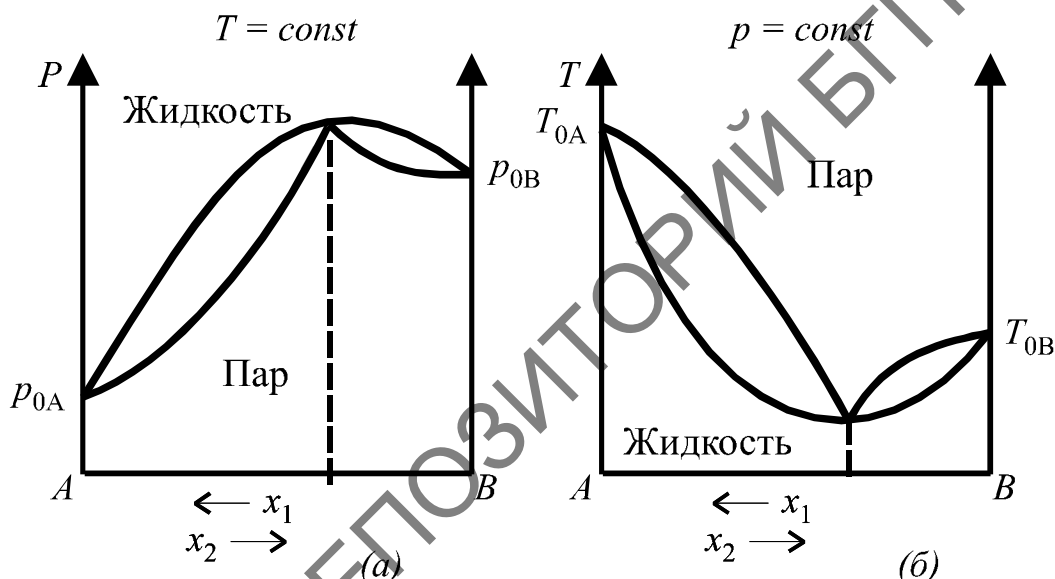


Рис. 6. Диаграммы состояния бинарных систем с максимумом на кривой давления пара (а) и минимумом на кривой температур кипения (б).

Растворы, у которых состав жидкой фазы и пара одинаковы, называются азеотропными, или нераздельнокипящими.

Путём перегонки азеотропные растворы не разделяются (составы фаз равны). Но их можно разделить следующими методами:

- путём химического связывания одного из компонентов;
- путем добавления в систему третьего компонента;

5.5 Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости.

Существуют жидкости, практически не растворимые одна в другой или растворимые в ограниченных пределах концентраций.

Жидкости ограниченно растворимые друг в друге

Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то в некотором интервале температур они будут неограниченно смешиваться друг с другом с образованием

одной гомогенной фазы (раствора). В другом интервале температур система будет распадаться на две гомогенные фазы: раствор первого компонента во втором и второго компонента в первом. Система в целом гетерогенна, при неизменной температуре состав каждого из равновесных слоев остается постоянным и не зависит от количества той или иной жидкости в смеси.

Температура, выше или ниже которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется **критической**.

Существуют следующие системы ограниченно растворимых друг в друге жидкостей:

1. Системы с верхней критической температурой растворения (фенол – вода, анилин – вода).

В этом случае повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей, так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей, например при $T = 168^{\circ}\text{C}$ для системы вода – анилин (рис. 7). Кривая abc является кривой расслоения (ликвации).

Прямая, соединяющая точки равновесных слоев (сопряженных фаз), например

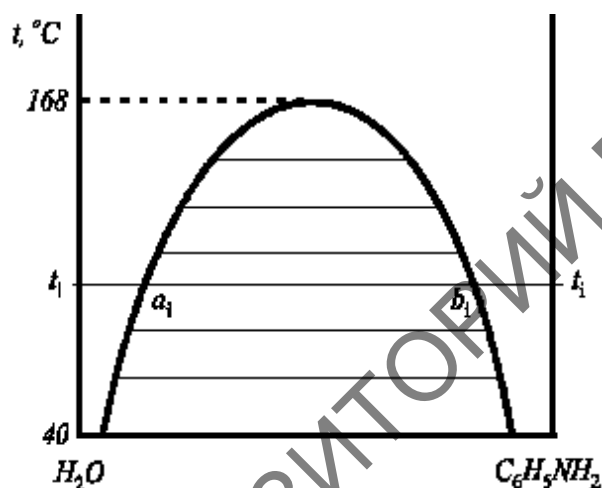


Рис. 7. Взаимная растворимость воды и анилина при разных температурах.

прямая $a_i b_i$, называется **нодой**.

2. Системы с нижней критической температурой растворения (триэтиламин – вода). Повышение температуры в этом случае ведет к уменьшению взаимной растворимости жидкостей.

3. Системы с верхней и нижней критическими температурами растворения (вода – никотин). Между двумя критическими температурами существует область, в которой система гетерогенна.

Взаимно нерастворимые жидкости.

Если жидкости практически не растворимы друг в друге, то система кипит при более низкой температуре, чем температура кипения для каждой отдельной жидкости. Давление насыщенного пара над каждой из таких жидкостей зависит только от температуры:

$$p_A = p_{0A} = f(T) \quad \text{и} \quad p_B = p_{0B} = f(T). \quad (17)$$

Общее давление пара над системой, состоящей из взаимно нерастворимых жидкостей равно:

$$p = p_A + p_B = p_{0A} + p_{0B} \quad (18)$$

и превышает давление пара над любой отдельно взятой жидкостью. В результате давление пара над системой становится равным внешнему давлению при более низкой температуре по сравнению с температурами кипения чистых жидкостей. На этом явлении основан метод перегонки с водяным паром,

В этом случае, малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура её кипения, путём совместного кипения с несмешивающейся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью.

5.6 Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова.

В смеси двух жидкостей, нерастворимых или ограниченно растворимых одна в другой, образуются два слоя (или чистые компоненты, или растворы жидкостей).

Если в такую систему добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия этот третий компонент распределится между обоими слоями, образуя растворы различной концентрации и отношение концентраций в обоих слоях будет постоянным при данной температуре. Это положение называют **законом распределения Нернста-Шилова**.

В соответствии с этим законом справедливыми будут соотношения:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}, \quad (19)$$

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}, \quad (20)$$

$$\ln \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = f(T) = \text{const}, \quad (21)$$

$$K = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = f'(T). \quad (22)$$

Константа распределения K зависит от температуры и природы веществ.

Из закона распределения Нернста-Шилова вытекает, что вещество, растворенное в одном растворителе, можно извлечь из раствора, добавляя к нему второй растворитель, несмешивающийся с первым. Такое извлечение растворенного вещества из раствора называется **экстракцией**.

Пример 5.3 Для системы (калиево–натриевый шпат) – (кальциево–натриевый шпат) определить содержание натриевого шпата в этих слоях и константу распределения.

Решение. Определим содержание натриевого шпата в слоях через его мольные доли:

$$x_1 = \frac{n_{Alb}}{n_{Alb} + n_{Or}}, \quad x_2 = \frac{n_{Alb}}{n_{Alb} + n_{An}},$$

где Alb (альбит, или натриевый шпат) – $\alpha Na[AlSi_3O_8]$; Or (ортотлаз, или калиевый шпат) – $\alpha K[AlSi_3O_8]$; An (анортит, или кальциевый шпат) – $\alpha Ca[Al_2Si_2O_8]$. Константа

распределения альбита между двумя равновесными слоями равна: $K = \frac{x_1}{x_2}$.

Исследуя предварительно зависимость $\ln K$ от $1/T$ для таких минеральных ассоциаций, можно затем по определенному значению K выяснить температуру образования данной ассоциации. Такие ассоциации по Т. Барту могут служить своеобразным геологическим термометром.

5.7 Растворимость газов и твердых веществ

Рассмотрим растворимость газов и твердых веществ в жидкостях в случае образования идеальных растворов.

1. Растворимость твердых веществ (например, солей) в жидкостях. Растворение в этом случае при постоянной температуре происходит до тех пор, пока не образуется *насыщенный раствор* (когда кристаллы твердого вещества присутствуют в растворе, однако количество растворившегося вещества и перешедшего в твердую фазу за единицу времени одинаково). Устанавливается равновесие “твердый компонент – насыщенный раствор”, при котором

$$\mu_2(\text{раствор}) = \mu_2(\text{кристалл}), \quad (23)$$

где μ_2 — химический потенциал вещества в растворе и в кристаллической фазе.

Можно показать, что при образовании идеального раствора

$$\left(\frac{\partial \ln x_{2\text{нас.}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2}{RT^2}, \quad (24)$$

где x_2 — мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе, $\Delta_{\text{пл}} H_2$ — энтальпия плавления этого вещества. Уравнение (24) было впервые выведено русским физико-химиком И.Ф. Шредером и с тех пор носит его имя как уравнение Шредера.

Уравнение (24) можно преобразовать:

$$(\ln x_2)_{\text{нас.}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.2}}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2}{R} \frac{(T - T_{\text{пл.2}})}{T T_{\text{пл.2}}}, \quad (25)$$

где $T_{\text{пл.2}}$ — температура плавления чистого кристаллического вещества.

Из уравнений (24) и (25) следует, что

— чем выше температура, тем больше растворимость твердых веществ в жидкостях, так как $\Delta_{\text{пл}} H_2 > 0$;

— чем выше температура плавления и теплота плавления твердых веществ, тем меньше их растворимость в жидкостях.

Растворимость твердых тел в жидкостях зависит также от давления и эту зависимость надо учитывать, особенно в геологии, где имеют дело с сотнями и тысячами атмосфер. Для идеальных растворов эта зависимость определяется уравнением Планка-Ван-Лаара:

$$\left(\frac{d \ln x_2}{dp} \right)_{T, \text{нас.}} = - \frac{\Delta \bar{V}_2}{RT}, \quad (26)$$

где $\Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_{2, \text{нас.}} - V_2^s$ — разность парциальных мольных объемов растворенного вещества в растворе и твердой фазе.

2. Растворимость газов в жидкостях. На растворимость газа в жидкости оказывает влияние давление газа. Эта зависимость будет иметь вид:

$$q = kp, \quad (27)$$

где q — растворимость газа, p — давление газа.

Коэффициент пропорциональности k получил название *коэффициента Генри*, впервые систематически исследовавшего растворимость газов в жидкостях.

В гидрогеохимии часто используют другое уравнение, связывающее приведенный объем растворенного газа с (парциальным) давлением этого газа над раствором:

$$V_{\Gamma}^0 / V_{\text{ж}} = \alpha p, \quad (28)$$

где $V_{\Gamma}^{\circ}/V_{\text{ж}}$ – приведенный к нормальным условиям (0°C и 1атм) объем газа, растворенного в единице объема (1л) жидкости. Коэффициент пропорциональности α получил название коэффициента абсорбции газа в жидкости или *коэффициента Бунзена*.

Существует также *закон Сеченова*: присутствие электролитов в растворе понижает растворимость газов в них.

$$\ln C = \ln C_0 - bC',$$

где C – искомая растворимость газа, C – концентрация раствора электролита, C_0 – растворимость газа в чистом растворителе.

5.8 Эбулиоскопия. Криоскопия

Эбулиоскопия—метод исследования температур кипения растворов.

Если растворенное вещество нелетуче, то пар над раствором состоит из молекул растворителя. Такой раствор начинает кипеть при более высокой температуре (T) по сравнению с температурой кипения чистого растворителя (T_0).

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя при данном постоянном давлении называется *повышением температуры кипения раствора*. Эта величина зависит от природы растворителя и концентрации растворенного вещества.

Жидкость кипит, когда давление насыщенного пара над ней равно внешнему давлению. При кипении жидкий раствор и пар находятся в равновесии. Можно показать, что в случае, если растворенное вещество нелетуче, повышение температуры кипения раствора подчиняется уравнению

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0 = \left[\frac{RT_0^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{исп}} H_1 \cdot 1000} \right] \cdot m_2 = E \cdot m_2, \quad (28)$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя, $\Delta_{\text{исп}} H_1$ — энтальпия испарения растворителя, m_2 — моляльность раствора (количество моль растворенного вещества в расчете на 1 кг растворителя).

E — *эбулиоскопическая постоянная*, равная повышению температуры кипения одномоляльного раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Величина E определяется свойствами только растворителя, но не растворенного вещества.

Криоскопия – метод исследования температур замерзания (кристаллизации) растворов.

Растворы в отличие от чистого растворителя жидкости не отвердевает при одной температуре. При охлаждении растворов наблюдается их замерзание или кристаллизация.

Температура замерзания – температура, при которой образуются первые кристаллы твердой фазы.

Опыт показывает, что температура замерзания раствора (T) всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя ($T_{\text{пл}}$). Разность температур замерзания растворителя и раствора называют *понижением температуры замерзания раствора*.

Количественная зависимость понижения температуры замерзания от концентрации раствора выражается следующим уравнением:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = \left[\frac{RT_{\text{пл}}^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{пл}} H_1 \cdot 1000} \right] \cdot m_2 = K \cdot m_2, \quad (29)$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя, $\Delta_{\text{пл}} H_1$ — энтальпия плавления растворителя, m_2 — моляльность раствора; K — криоскопическая постоянная, зависящая от свойств только растворителя, равная понижению температуры замерзания раствора с моляльностью растворенного в нем вещества, равной единице.

Тогда молекулярная масса растворенного вещества определяется как

$$M_2 = \frac{k \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T},$$

где g_2 - масса растворенного вещества, g_1 - масса растворителя, K - криоскопическая постоянная.

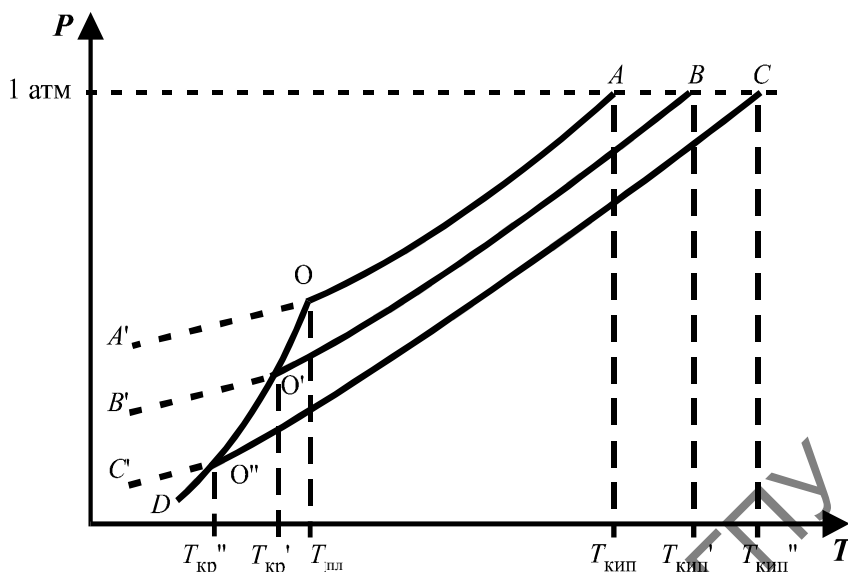


Рис. 8. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры.

На рис. 8 представлены температурные зависимости давления насыщенного пара над чистыми жидким и твердым растворителем (кривые OA и OD), а также давления насыщенного пара над растворами разных составов (кривые BO' и CO'') для случая, когда растворенное вещество нелетучее.

Кривые OA' , $O'B'$, $O''C$ показывают ход с температурой давления паров над переохлажденным чистым растворителем (OA') и переохлажденными растворами соответствующих составов ($O'B'$, $O''C$).

Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором, если давления пара растворителя над твердой и жидкой фазами будут равны, т.е. когда кривая OD пересечет кривые BB' , CC' при соответствующих температурах $T_{кр}'$ и $T_{кр}''$. Температуры, отвечающие этому условию, будут ниже температуры замерзания чистого растворителя ($T_{пл}$ – температура плавления растворителя).

Понижение точки замерзания и повышение точки кипения растворов, их осмотическое давление не зависят от природы растворенных веществ. Такие свойства растворов называют *коллигативными*. Эти свойства зависят от природы растворителя и концентрации растворенного вещества. Как правило, коллигативные свойства проявляются, когда в равновесии находятся две фазы, одна из которых содержит растворитель и растворенное вещество, а вторая – только растворитель.

К коллигативным свойствам относится и осмотическое давление, которое по Вант-Гоффу равно для разбавленных и концентрированных растворов соответственно:

$$\pi = c_2 RT,$$

$$\pi = a_2 RT,$$

где c_2 и a_2 – концентрация и активность растворенного вещества.

Осмотическим давлением называют давление, заставляющее переходить растворитель через полупроницаемую перегородку в раствор, находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель.

Коллигативные свойства растворов используются для определения молекулярных масс, а при известных молекулярных массах – для определения степени диссоциации и ассоциации этих веществ в растворах, коэффициентов активности растворенных веществ.

ЛЕКЦИЯ 6

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем.

Трехкомпонентные системы, концентрационный треугольник Гиббса. Метод термического анализа.

6.1 Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем.

Для двухкомпонентных гомогенных (однофазных) систем ($\Phi = 1$) по правилу фаз Гиббса имеем:

$$f = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3, \quad (1)$$

т. е. для описания состояния таких систем достаточно трёх переменных: давления, температуры и концентрации. Следовательно, для их графического изображения надо использовать объёмную (трёхмерную) диаграмму. Чтобы свести её к плоской, необходимо сократить число переменных. Поэтому при изучении конденсированных систем чаще всего строят диаграммы «точка кристаллизации (плавления) – состав» при постоянном давлении (обычно $p = 1$ атм.), благодаря чему диаграмма становится плоской.

Рассмотрим некоторые двойные системы различных типов.

1. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии (изоморфные смеси).

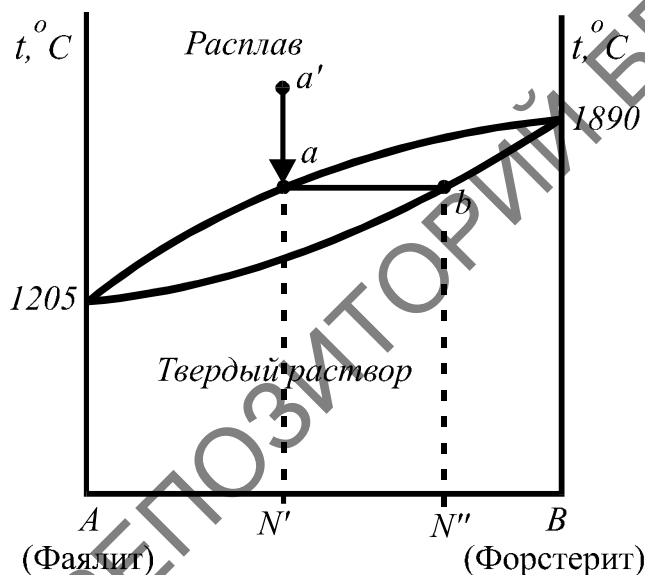


Рис.1. Диаграмма состояния системы фаялит (Fe_2SiO_4) - форстерит (Mg_2SiO_4)

На диаграмме, представленной на рис. 1, верхняя кривая (ликвидус) описывает зависимость температуры кристаллизации (плавления) от состава жидкого раствора (расплава), нижняя кривая (солидус) — зависимость температуры плавления от состава твердого раствора. Такие системы обычно образуют вещества, которые имеют одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки (например, системы: медь – никель, золото – серебро). Состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом равновесной с ними жидкости. В случае значительных отклонений от идеальности жидкого раствора на диаграмме состояния появляются экстремумы (например, для системы $\text{Cu} - \text{Au}$ на диаграмме состояния есть минимум $T_{\text{пл}}$).

6.2 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем.

Для построения полной диаграммы состояния трёхкомпонентной системы нужна четырёхмерная система координат, отображающая внешние параметры (p и T) и состав (мольные доли двух из трёх компонентов). В случае конденсированных систем давление

можно считать постоянным, пар отсутствующим и построить диаграмму состояния в виде модели в трехмерном пространстве. Состав такой системы обычно изображается на плоскости, а в направлении, перпендикулярном плоскости, откладывается температура (если давление принимается постоянным) или давление, например, при исследовании различных геологических процессов (когда температура принимается постоянной).

Для расчета числа степеней свободы на такой трехмерной диаграмме применяется уравнение Гиббса в виде $f = K + 1 - \Phi = 3 + 1 - \Phi = 4 - \Phi$.

Рассмотрим построение диаграмм для систем, состоящих из трёх компонентов с помощью треугольников Розебума (рис. 3).

При изображении трехкомпонентной системы с помощью треугольника Розебума (рис.2) за единицу (100%) принимается сторона треугольника.

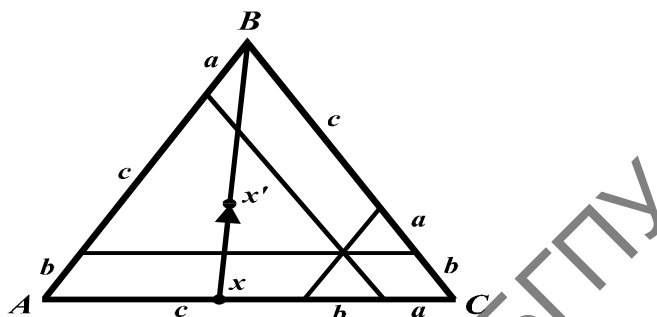


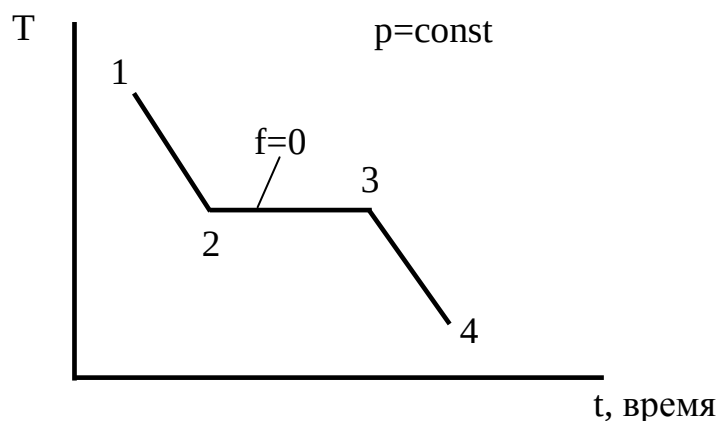
Рис. 2. Треугольная диаграмма состояния тройной системы Розебума.

При этом используется следующее свойство равностороннего треугольника: если через данную точку внутри треугольника провести линии, параллельные сторонам, то сумма отрезков, отсчитываемых от исходной точки до точек пересечения со сторонами, равна стороне треугольника. По Розебуму, состав отсчитывают по длине отрезков a , b и c на любой из сторон. Вершины соответствуют чистым компонентам смеси (A , B , C). Точки на сторонах выражают состав бинарных смесей; точки внутри – передают состав тройной системы.

6.3 Термический анализ.

Диаграмму состояния равновесной системы, состоящей из жидкой и кристаллической фаз, можно получить методами термического анализа, экспериментально изучая зависимость температуры системы от времени при медленном ее охлаждении. Такие графические зависимости называются кривыми охлаждения. Можно получить также и кривые нагревания. Во всех этих случаях давление остается постоянным. На основании таких термических кривых можно построить диаграммы плавкости, которые выражают зависимость температуры плавления смесей от их состава.

Рассмотрим вначале кривую охлаждения чистого расплавленного вещества.



Участок 1–2 – охлаждение жидкости, здесь система однокомпонентная и однофазная. Для данного случая правило фаз Гиббса имеет следующий вид: $f=k-\Phi+1$, так как изменяется только температура, давление – постоянное. Тогда $f_{1-2}=1-1+1=1$ – система моновариантная.

Участок 2–3 – кристаллизация жидкости (затвердевание), здесь постоянная температура, так как выделяется теплота кристаллизации, которая компенсирует теплоотвод в окружающую среду. (Напомним, что $\Delta H_{\text{плавления}} > 0$ – эндотермический процесс; $\Delta H_{\text{кристаллизации}} < 0$ – экзотермический процесс). На участке 2–3 – система однокомпонентная и двухфазная (жидкость и кристаллы); $f_{2-3}=1-2+1=0$ – система нонвариантная.

Участок 3–4 – охлаждение кристаллической фазы. Здесь система однокомпонентная и однофазная; $f_{3-4}=1-1+1=1$ – система моновариантная.

Характер кривых охлаждения двух- и более компонентных систем может быть иным и зависит от свойств компонентов системы. При этом на кривых охлаждения могут наблюдаться различные изломы и площадки.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛЕКЦИЯ 7

Свойства растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разведения Оствальда. Понятие об электролитической теории Дебая-Гюккеля. Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Правило ионной силы.

Электрохимия – раздел физической химии, изучающий связь между химическими процессами и электрическими явлениями.

7.1 Свойства растворов электролитов. Закон разведения Оствальда. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.

По способности проводить электрический ток растворы можно подразделить на два класса – электролиты и неэлектролиты

Электролиты – это вещества, которые в растворе и в расплаве диссоциируют на ионы и проводят электрический ток. Сюда же относятся и твердые электролиты.

В 1883 году С. Аррениус сформулировал основные положения теории о физической природе электролитов, которые получили название *теории электролитической диссоциации Аррениуса*.

1. Молекулы электролита подвергаются в растворах диссоциации на катионы и анионы.
2. Диссоциация может быть полной или частичной. Она характеризуется степенью диссоциации α .
3. По способности к диссоциации электролиты были разделены на слабые и сильные.
 - *сильные электролиты* - вещества, полностью диссоциирующие в растворе ($\alpha \approx 1$).
 - *слабые электролиты* - вещества, диссоциирующие в растворе лишь частично ($\alpha < 1$).
4. Согласно теории диссоциации Аррениуса взаимодействие между ионами отсутствует (как в идеальном газе). На самом деле молекулы, образовавшиеся при диссоциации, и ионы находятся в равновесии между собой. Процесс диссоциации обратим. Причина диссоциации - это взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя (рис. 1).

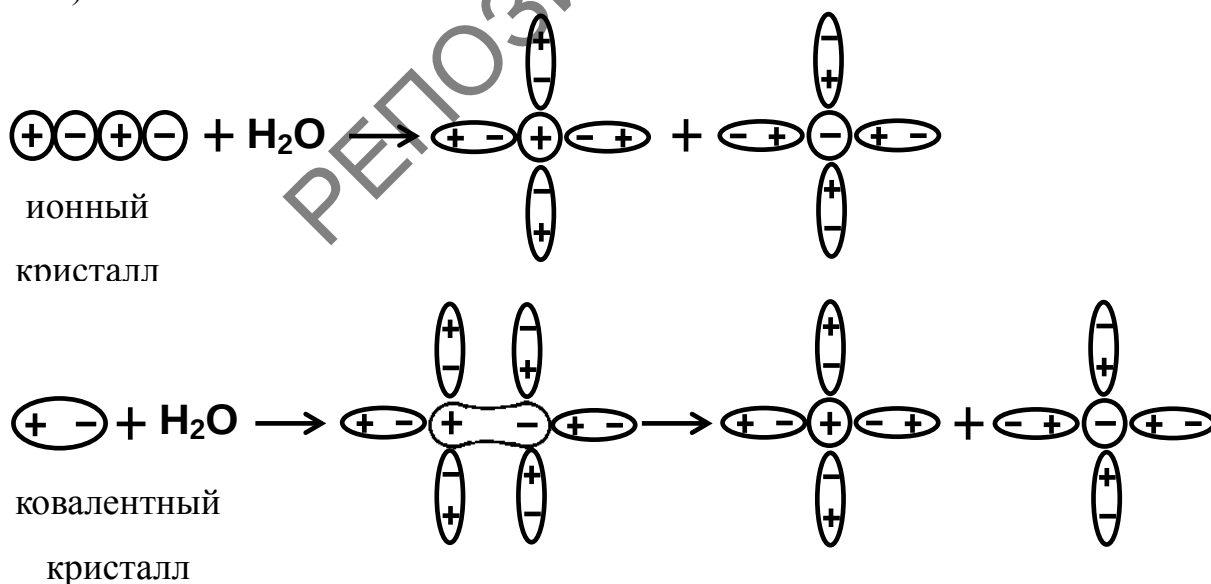


Рис.1.

Электропроводность слабых электролитов определяется *степенью диссоциации* (α), величина которой зависит от концентрации электролита и температуры. *Степень диссоциации* – это отношение числа частиц (молекул), растворившихся на ионы к числу растворенных частиц (молекул).

$$\alpha \leq 1$$

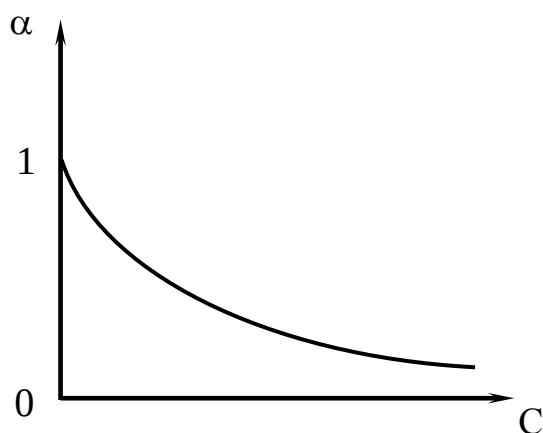


Рис.2. Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита в растворе.

По величине степени диссоциации судить о силе электролита не очень удобно, так как величина α зависит от многих параметров, особенно от концентрации. Более удобно использовать величину константы диссоциации K_d ($K_{\text{равновесия}}$).

Рассмотрим равновесие диссоциации слабого бинарного электролита, например,



Пусть C_0 – начальная концентрация CH_3COOH , тогда

$$\alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_0} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_0},$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha C_0, \quad C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_0 - \alpha C_0.$$

Запишем константу диссоциации:

$$K_d = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}. \quad (1)$$

Выражение (1) называют *законом разведения Оствальда* для бинарных электролитов. Для более сложных электролитов выражение для K_d будет иметь иной вид.

Как любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от температуры, поэтому сила электролита меняется с изменением температуры.

Для описания коллигативных свойств растворов электролитов используют изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент (i) – это отношение числа всех частиц в растворе к числу растворенных частиц.

$$i \geq 1. \quad (2)$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз суммарная эффективная концентрация недиссоциированных молекул и ионов в растворе больше начальной концентрации молекул до диссоциации. С ростом концентрации коэффициент i уменьшается.

Рассмотрим как связаны i и α . Пусть v – число ионов, на которые распадается частица (молекула) тогда

$$i = \frac{C_0(1 - \alpha) + v \cdot C_0 \cdot \alpha}{C_0} = (1 - \alpha) + v \cdot \alpha = 1 + \alpha(v - 1), \quad (3)$$

Если $\alpha=0$ (неэлектролит), то $i=1$,
если $\alpha=1$ (сильный электролит), то, например, для $NaCl$ $i=2$.

Экспериментально величину i можно найти путем сравнения опытных значений осмотических давлений растворов, значений понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворов со значениями, вычисленными в предположении, что $i=1$ (расчетные величины):

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп.}}}{\pi_{\text{расч.}}} = \frac{\Delta T_{3, \text{эксп.}}}{\Delta T_{3, \text{расч.}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. эксп.}}}{\Delta T_{\text{кип. расч.}}} \quad (4)$$

Следует помнить, что $i \geq 1$ для растворов электролитов (они диссоциируют), если же молекулы в растворе ассоциируют (например, из двух молекул образуется одна частица за счёт водородных связей), то $i < 1$.

7.2 Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности

В связи с электростатическим взаимодействием в растворе даже для разбавленных растворов сильных электролитов концентрации в уравнениях термодинамики должны быть заменены активностями. Например, если для иона как и для компонента в растворе справедливо выражение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \quad (5)$$

где c_i — концентрация i -го иона в идеальном растворе, то для реального раствора будем иметь:

$$\mu_i' = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln f_i, \quad (6)$$

где $a_i = c_i \cdot f_i$ — активность i -го иона в растворе,
 f_i — коэффициент активности.

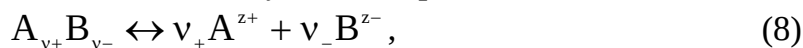
Тогда энергия взаимодействия иона с окружающими его ионами в расчете на 1 моль ионов равна

$$E_{\text{вз.}} = (\mu_i' - \mu_i) = RT \ln f_i, \quad (7)$$

$f_i \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$

Таким образом, величина коэффициента активности, главным образом зависящая от силы электростатического взаимодействия ионов, а также ряда других эффектов, характеризует степень отклонения свойств реальных растворов электролитов от идеальных растворов. По смыслу f_i это работа по переносу иона из идеального раствора в реальный.

Различают активность электролита и активность ионов. Для любого электролита процесс диссоциации можно записать следующим образом:



где v_+ и v_- — количество ионов A с зарядом $z+$ и ионов B с зарядом $z-$, на которые распадается исходная частица.

Для раствора электролита в целом можно записать:

$$\mu_{\text{соли}} = \mu_{\text{соли}}^0 + RT \ln a_{\text{соли}}, \quad (9)$$

С другой стороны химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов, так как электролит распадается на ионы:

$$\mu_{\text{соли}} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-, \quad (10)$$

μ_+ и μ_- относятся к одному молю ионов, $\mu_{\text{соли}}$ — к одному молю электролита. Подставим выражение (10) в (9):

$$v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = \mu_{\text{соли}}^0 + RT \ln a_{\text{соли}} \quad (11)$$

Для каждого типа ионов можем записать уравнение типа (9):

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \cdot \ln a_- \quad (12)$$

Подставим уравнение (12) в левую часть уравнения (11) и поменяем местами правую и левую части.

$$\mu_c^0 + RT \cdot \ln a_c = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \cdot \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \cdot \ln a_- \quad (13)$$

Объединим все слагаемые с μ^0 в левой части

$$(\mu_c^0 - \nu_+ \mu_+^0 - \nu_- \mu_-^0) = \nu_+ RT \cdot \ln a_+ + \nu_- RT \cdot \ln a_- - RT \cdot \ln a_{\text{соли}} \quad (14)$$

Если учесть, что по аналогии с формулой (10)

$$\mu_c^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 \quad (15)$$

$$\text{то} \quad \mu_c^0 - \nu_+ \mu_+^0 - \nu_- \mu_-^0 = 0 \quad (16)$$

Уравнение (15) аналогично уравнению (10), но оно относится к стандартному состоянию, когда ($a_c = a_+ = a_- = 1$). В уравнении (14) правая часть равна нулю, и оно переписывается следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln a_c &= \nu_+ RT \cdot \ln a_+ + \nu_- RT \cdot \ln a_- \\ \ln a_c &= \ln a_+^{\nu_+} + \ln a_-^{\nu_-} \\ a_c &= a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}, \end{aligned} \quad (17)$$

Это связь активности электролита в растворе с активностями ионов где a_c — активность электролита, a_+ и a_- — активности положительных и отрицательных ионов. Например, для бинарных электролитов АВ справедливо:

$$a_+ = a_-, \quad \nu_+ = \nu_- = 1, \quad \text{следовательно} \quad a = a_+ \cdot a_-$$

Нельзя принципиально найти экспериментально активности отдельных ионов, т.к. нужно было бы иметь дело с раствором из одного вида ионов. Это невозможно. Поэтому было введено понятие средней ионной активности ($a_{\pm}$), представляющей собой среднее геометрическое из активности отдельных ионов:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad \text{где} \quad \nu = \nu_+ + \nu_- \quad (18)$$

или подставив выражение (17) имеем:

$$a_{\pm} = a_c^{1/\nu}, \quad a_c = a_{\pm}^{\nu} \quad (19)$$

Криоскопический метод и метод, основанный на определении давления пара, позволяют определить активность электролита в целом (a_c) и по уравнению (19) найти среднюю ионную активность.

Во всех случаях, когда возникает необходимость подстановки величины a_+ или a_- в какое-то уравнение, эти величины заменяют средней активностью данного электролита $a_{\pm}$, например,

$$a_{\pm} \approx a_+ \approx a_-$$

Как известно, активность связана с концентрацией соотношением $a = f \cdot m$. Средний ионный коэффициент активности ($f_{\pm}$) определяется выражением, аналогичным выражению для средней ионной активности

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (20)$$

Существуют табличные значения $f_{\pm}$ для различных способов выражения концентраций (моляльность, молярность, мольные доли). Для них $f_{\pm}$ имеет численно разные значения. Экспериментально значения $f_{\pm}$ определяют криоскопическим методом, методом измерения давления пара, методом измерения ЭДС гальванических элементов и др.

Аналогично средний ионный стехиометрический коэффициент $\nu_{\pm}$ определяется из выражения:

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (21)$$

Средняя ионная моляльность ($m_{\pm}$) определяется как

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v}. \quad (22)$$

Если концентрацию раствора выражать через моляльность, то

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot f_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/v} \cdot (f_+^{v_+} \cdot f_-^{v_-})^{1/v}.$$

и, подставив выражения

$$m_+ = v_+ m, \quad m_- = v_- m,$$

где m - моляльность раствора, будем иметь:

$$a_{\pm} = m \cdot v_{\pm} \cdot f_{\pm}. \quad (23)$$

7.3. Понятие об электростатической теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Правило ионной силы.

Средний ионный коэффициент активности зависит от концентрации раствора, эта зависимость показана на рис. 3. В области предельно разбавленных растворов электролитов эта зависимость имеет линейный характер в координатах $\ln f_{\pm} = f(\sqrt{m})$.

Присутствие в растворе других солей изменяет коэффициент активности данной соли и тем сильнее, чем больше заряд добавляемых ионов. Суммарное действие всех ионов в растворе выражается через *ионную силу* раствора I ,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2, \quad (24)$$

где m_i – концентрация i -ого иона; z_i – заряд i -ого иона.

Зависимость среднего коэффициента активности ионов от ионной силы раствора имеет также аналогичный сложный характер и представлена на рис.3.

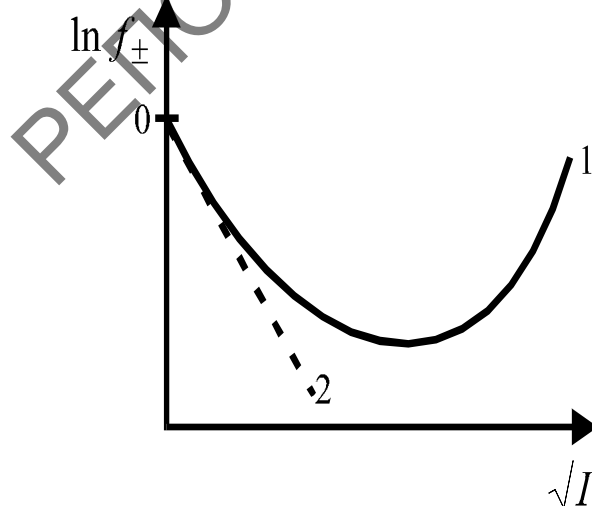


Рис. 3. Зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы раствора.

Для растворов сильных электролитов выполняется *правило ионной силы*: в растворах с одинаковой ионной силой средние коэффициенты активности ионов равны.

Для теоретического расчета значений коэффициента активности f была предложена *теория Дебая-Гюккеля*. Она количественно учитывает ион-ионные взаимодействия и

достаточно хорошо объясняет свойства разбавленных растворов сильных электролитов ($\alpha=1$).

В основе теории Дебая-Гюккеля лежат следующие предположения:

1. электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов приводит к тому, что вокруг положительных ионов вероятность нахождения отрицательных ионов будет больше, чем положительных.

2. между ионами имеет место кулоновское взаимодействие $F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2}$

3. вокруг каждого иона формируется ионная атмосфера из противоположно заряженных ионов. (Сфера, в которой преобладает заряд, противоположный по знаку центральному иону среды, и называется *ионной атмосферой*).

Теория сильных электролитов приводит к следующему соотношению, связывающему средние коэффициенты активности ионов с ионной силой раствора в области сильно разбавленных электролитов:

$$\ln f_{\pm} = -A \cdot |z_1 \cdot z_2| \cdot \sqrt{I}, \quad (25)$$

где $A = f(\varepsilon, T)$ – константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя (ε) и температуры (T).

Уравнение (25) применимо лишь при очень больших разведениях ($I \leq 0,01$, рис. 4), почему и получило название *предельного закона Дебая-Гюккеля*.

Кривая 1 (рис. 4) описывает экспериментальную зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора, кривая 2 описывает эту зависимость в соответствии с предельным законом Дебая-Гюккеля.

Для водных растворов бинарных электролитов при 25°C справедливо:

$$\lg f_{\pm} = -0,5 z^2 \cdot \sqrt{I}. \quad (26)$$

ЛЕКЦИЯ 8

Удельная и эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов. Подвижность ионов. Закон независимости движения ионов Кольрауша, предельная эквивалентная электропроводность. Аномальная подвижность ионов гидроксила и гидроксония. Экспериментальные приложения метода измерения электропроводности.

8.1 Удельная электропроводность растворов электролитов.

При наложении электрического поля на раствор электролита сольватированные ионы, находящиеся до этого в беспорядочном тепловом движении, начинают упорядоченное движение к противоположно заряженным электродам. С возрастанием скорости движения ионов возрастает сопротивление среды и через некоторое время скорость движения ионов становится постоянной.

Скорость движения ионов i -го вида v_i определяется градиентом потенциала электрического поля (напряженностью) E (В/см) и сопротивлением среды:

$$v_i = u_i \cdot E = u_i \cdot \frac{U}{l},$$

где U (В) – разность потенциалов между электродами,

l (см) – расстояние между ними,

u_i (см²·В⁻¹·с⁻¹) – абсолютная скорость движения ионов в данных условиях (т. е. скорость движения ионов при $E = 1$ В/см).

Мерой способности вещества проводить электрический ток при наложении внешнего электрического поля является *электрическая проводимость (электропроводность)* L .

На практике эта способность часто характеризуется обратной величиной — *сопротивлением проводника*.

Так, общее сопротивление проводника R (Ом) длиной l (см) и поперечным сечением S (см²) равно

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ – коэффициент пропорциональности, называемый удельным сопротивлением.

Удельное сопротивление – это сопротивление проводника длиной 1 см и сечением 1 см²,

Единица измерения ρ будет:

$$\dim \{ \rho \} = \frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{см}} = \text{Ом} \cdot \text{см}. \quad (3)$$

Удельная электропроводность электролита κ — величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot S} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]. \quad (4)$$

Удельная электропроводность характеризует электропроводность слоя электролита толщиной в 1 см с площадью поперечного сечения в 1 см².

Тогда

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}. \quad (5)$$

Удельная электропроводность раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество через сечение $S=1\text{ см}^2$ и скоростью их миграции.

Пусть между электродами, находящимися на расстоянии l (см), к которым приложена разность потенциалов U (В), находится раствор электролита (рис. 1). Для ионов i -го вида

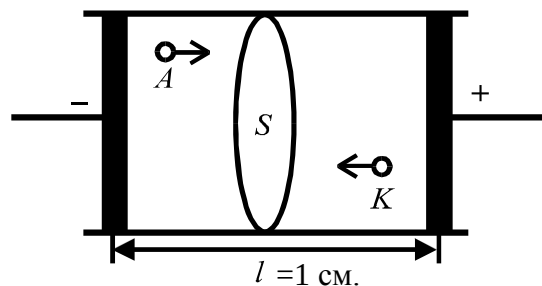


Рис. 1. Схема переноса зарядов через раствор электролита концентрация равна C_i (моль-экв/см³) и скорость миграции — v_i (см/с).

Через поперечное сечение S раствора за 1 с мигрирует $(C_i v_i S)$ моль-эквивалентов ионов i -го вида, которые перенесут $(F v_i \cdot C_i \cdot S)$ количество электричества, где F — число Фарадея (96485 Кл/моль-экв). Количество электричества (Кл), перенесенное всеми ионами за 1 с (т. е. сила тока I) равно:

$$I = FS \sum_i C_i v_i \quad (6)$$

Или, с учетом (1),

$$I = FS \frac{U}{l} \sum_i C_i u_i \quad (7)$$

По закону Ома

$$I = U/R \quad (8)$$

или

$$I = S \frac{U}{l} \kappa \quad (9)$$

Тогда, из уравнений (7) и (9), для удельной электропроводности получаем

$$\kappa = F \sum_i C_i u_i \quad (10)$$

т. е. удельная электропроводность электролита пропорциональна концентрациям ионов и их абсолютным скоростям движения. Для раствора бинарного электролита с концентрацией C (моль-экв/см³) и степенью диссоциации α имеем

$$\kappa = \alpha C F (u_+ + u_-), \quad (11)$$

где u_+ и u_- — абсолютные скорости движения катионов и анионов. Температурная зависимость определяется уравнением

$$\kappa = \kappa_{298} + [1 + \alpha(T - 298)]$$

8.2 Эквивалентная электропроводность растворов электролитов.

Хотя для понимания свойств электролитов удельная электропроводность представляет собой малоудобную величину, зато ее можно измерить непосредственно и затем пересчитать в эквивалентную электропроводность λ .

Эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность такого объема раствора V (см³), который содержит 1 моль-экв растворенного вещества и заключён между двумя параллельными электродами соответствующей площади, находящихся на расстоянии в 1 см друг от друга:

Электропроводность электролита объема V складывается из суммы удельных электропроводностей κ_i , которые соответствуют каждому отдельному единичному объему. Таких единичных объемов будет V , следовательно

$$\lambda = \kappa V, \quad \text{т.к.} \quad V = \frac{1}{C}, \quad \lambda = \kappa/C, \quad (12)$$

где C – концентрация раствора (моль-экв/см³).

Единица измерения удельной электропроводности $[\lambda]$ – Ом⁻¹·см²·(моль-экв)⁻¹.

Или

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C},$$

если

$$[C] = \frac{\text{моль} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{л}}.$$

Электропроводность с ростом температуры увеличивается, это в основном связано в основном с увеличением подвижности ионов. Обычно при повышении температуры на 1 К электропроводность увеличивается на 1,5 – 2%.

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов с разбавлением возрастает и в области предельных разбавлений достигает предельного значения λ^∞ , называемой электропроводностью при бесконечном разбавлении или *предельной электропроводностью* (λ^∞).

Предельная электропроводность λ^∞ соответствует электропроводности бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.

Из уравнений (11) и (12) следует, что

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (u_+ + u_-) = \alpha \cdot (F u_+ + F u_-). \quad (13)$$

Произведение числа Фарадея на абсолютную скорость движения иона называют *подвижностью* иона:

$$\lambda_i = F u_i. \quad (14)$$

тогда

$$\lambda = \alpha \cdot (F u_+ + F u_-) = \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (15)$$

где λ_+ и λ_- – подвижности катиона и аниона соответственно.

Подвижности ионов измеряются в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность (см²·Ом⁻¹·моль-экв⁻¹).

При бесконечном разведении ($\alpha = 1$) и из выражения (15) получаем

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \quad (16)$$

где $\lambda_+^\infty = F u_+^\infty$ и $\lambda_-^\infty = F u_-^\infty$ – предельные подвижности ионов.

Величина предельной эквивалентной электропроводности бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму двух независимых слагаемых, каждое из которых соответствует определенному виду ионов. Это соотношение установлено Кольраушем и называется *законом независимого движения ионов (законом Кольрауша)*:

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей ионов.

Сущность этого закона состоит в следующем: в предельно разбавленном растворе электролита катионы и анионы переносят ток независимо друг от друга.

Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью, рассчитывают коэффициент электропроводности:

$$f_{\lambda} = \lambda / \lambda^{\infty},$$

который учитывает влияние электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения.

Для связи электролитов рассчитывают степень диссоциации $\alpha = \lambda / \lambda^{\infty}$

С учётом нового понятия - подвижность иона - для удельной электропроводности можно записать:

$$\kappa = F \sum_i C_i u_i = \sum_i C_i \lambda_i,$$

$$\kappa = \alpha C F (u_+ + u_-) = \alpha C (\lambda_+ + \lambda_-).$$

Отметим, что в современной научной и учебной литературе используется также понятие *молярной электропроводности* λ_m , которую легко связать с величиной λ , зная количество моль-эквивалентов (Z) в 1 моле вещества:

$$\lambda_m = \lambda \cdot Z.$$

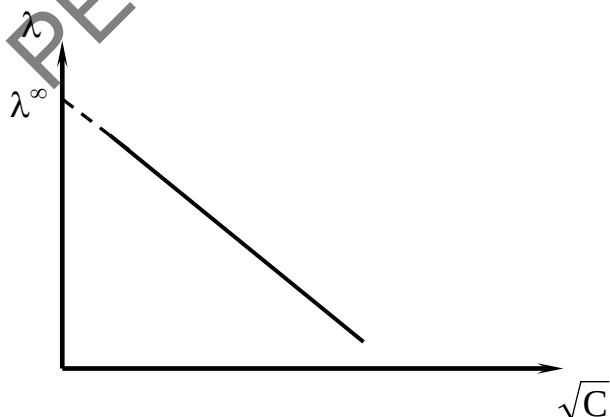
Экспериментально было установлено, что для сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от $\sqrt{C}$ – имеет прямолинейный характер (рис. 2) и выражается уравнением

$$\lambda = \lambda^{\infty} - A \sqrt{C}, \text{ где}$$

A – постоянная, зависящая от диэлектрической проницаемости и температуры.

Экстраполяция значений λ к $\sqrt{C} = 0$ позволит экспериментально определить λ^{∞} сильных электролитов. Эти значения приведены в таблицах.

У ионов OH^- и ионов гидроксония наблюдается аномально высокие подвижности: при 25 °C



$\lambda_{OH^-}^{\infty} = 198$ и $\lambda_{H_3O^+}^{\infty} = 350$ ($\text{Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$) (например $\lambda_{Na^+}^{\infty} = 50,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$), что объясняется особым –*эстафетным механизмом* их перемещения (рис. 3).

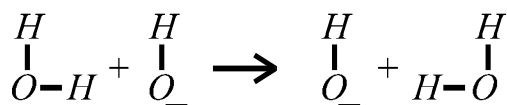
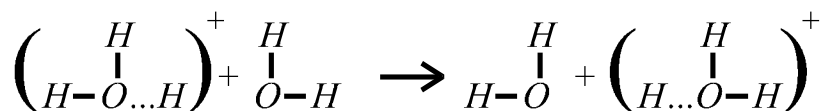


Рис. 3. Эстафетный механизм перемещения ионов OH и H^+ в водном растворе.

8.3 Зависимость удельной и эквивалентной электропроводностей от концентрации для слабых и сильных электролитов.

Кривые зависимостей κ от концентраций имеют максимум (рис.4а.).

Концентрационную зависимость удельной электропроводности κ слабых и сильных электролитов определяют два фактора. Для сильных электролитов – это концентрация раствора и подвижность ионов. С увеличением концентрации κ увеличивается, а подвижность ионов уменьшается. При небольших концентрациях растворов электролитов превалирующим является первый фактор – концентрация, что приводит к росту κ с ростом C . В более концентрированных растворах, главным фактором становится подвижность ионов, которая уменьшается с концентрацией и значения удельной электропроводности так же снижаются.

Для слабых электролитов на концентрационную зависимость κ так же влияют два фактора: концентрация (C) и степень диссоциации (α). Для разбавленных растворов, так же как и для сильных электролитов, главным фактором в этом случае, является концентрация и с увеличением значений C удельная электропроводность увеличивается. Для концентрированных растворов, основным фактором уже становится влияние степени диссоциации (α), и так как с увеличением концентрации (α) уменьшается (рис.4а), то уменьшается и удельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность слабых и сильных электролитов **увеличивается** с разбавлением (рис. 4б). Для слабых электролитов это обусловлено в основном тем, что с увеличением разведения степень диссоциации электролита возрастает и в пределе стремится к 1. Рост эквивалентной электропроводности сильных электролитов связан в основном с увеличением подвижностей ионов. В области сильно разбавленных растворов подвижности ионов достигают своего предельного значения.

С позиций теории Дебая-Гюккеля уменьшение подвижности ионов с ростом

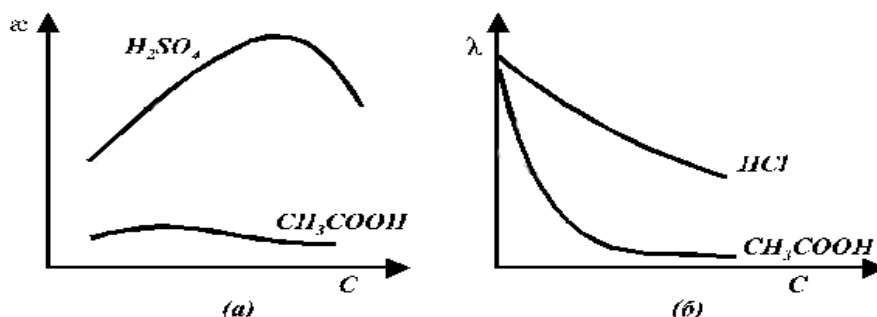


Рис.4. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от концентрации раствора электролита

концентрации обусловлено двумя эффектами торможения движения ионов за счёт электростатического взаимодействия между ионом и ионной атмосферой (рис.5,6.)

1) *Эффект электрофоретического торможения* обусловлен торможением движения центрального иона встречным движением ионной атмосферы и имеет гидродинамическую природу. Поскольку ионы гидратированы, то движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся ему навстречу. Движущийся ион находится под влиянием дополнительной тормозящей силы (силы электрофоретического торможения), что приводит к снижению скорости его движения. (рис.5.)

2) *Эффект релаксационного торможения.* Ионная атмосфера обладает сферической симметрией до тех пор, пока отсутствует внешнее электрическое поле. Как только центральный ион начинает движение под действием электрического поля, симметрия ионной атмосферы нарушается. Перемещение иона сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и формированием ее в другом, новом. Этот процесс происходит с конечной скоростью в течение некоторого времени, называемого *временем релаксации*. В результате ионная атмосфера теряет

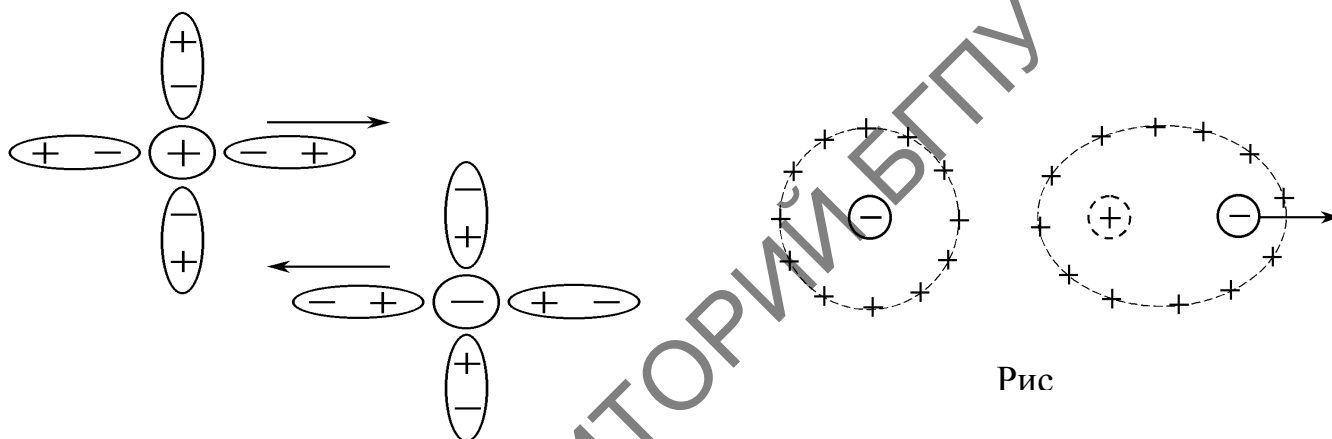


Рис 5

центральную симметрию и позади движущегося иона всегда будет находиться некоторый избыток заряда противоположного знака, что и вызывает уменьшение его скорости движения. (рис.6.)

И только теория Дебая-Гюкеля-Онзагера позволила количественно учесть влияние этих эффектов на величину эквивалентной электропроводности раствора электролита. Теоретически было получено уравнение

$$\lambda = \lambda^{\infty} - (B_1 \lambda^{\infty} + B_2) \cdot \sqrt{C},$$

в котором постоянные $(B_1 \cdot \lambda^{\infty})$ и B_2 характеризуют влияние релаксационного и электрофоретического эффектов соответственно. Если концентрация в растворе стремиться к нулю $C \rightarrow 0$ эти эффекты практически не проявляются и $\lambda = \lambda_{\max} = \lambda^{\infty}$.

8.4 Экспериментальные приложения метода измерения электропроводности.

1. Определение константы диссоциации и степени диссоциации слабых электролитов.

Степень диссоциации α слабого электролита может быть найдена из соотношения:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}. \quad (17)$$

Константа диссоциации K_d бинарного слабого электролита типа АВ связана со степенью диссоциации α уравнением

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

С учетом (17), получаем

$$K_D = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda^\infty \cdot (\lambda^\infty - \lambda)}.$$

Величина λ^∞ рассчитывается по закону Кольрауша (уравнение (16)).

2 Определение произведения растворимости труднорастворимых соединений.

Растворимостью электролита (S) называется его концентрация в насыщенном растворе (моль/л), а *произведением растворимости (ПР)* – произведение активностей катиона и аниона труднорастворимой соли.

Насыщенный раствор труднорастворимой соли является очень разбавленным раствором ($\alpha \rightarrow 1$ и $\lambda \rightarrow \lambda^\infty$). Тогда для такого раствора можно считать, что эквивалентная электропроводность численно равна λ^∞ .

$$\lambda^\infty = (\kappa \cdot 1000) / C, \text{ где}$$

$$C = \frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}}$$

Найдя значение λ^∞ по табличным данным, и измерив удельную электропроводность раствора, можно вычислить концентрацию насыщенного раствора (в моль-экв/л),

$$C = (\kappa \cdot 1000) / \lambda^\infty,$$

Затем перейдя от нормальной концентрации C к молярной концентрации C_M можно вычислить растворимость (S) соли.

Поскольку удельная электропроводность растворов труднорастворимых веществ ($\kappa_{p-ра}$) часто соизмерима с электропроводностью растворителя (воды) (κ_{H_2O}), то она определяется из выражения:

$$\kappa_{p-ра} = \kappa + \kappa_{H_2O},$$

где κ – удельная электропроводность соли

Для труднорастворимых солей активности катиона и аниона практически совпадают с их концентрациями, $f \rightarrow 1$ поэтому

$$ПР = \prod_i^n C_i^{v_i}$$

где v_i – стехиометрический коэффициент иона в уравнении диссоциации;

n – число видов ионов, на которые диссоциирует электролит;

C_i – концентрация иона, связанная с молярной концентрацией электролита C_M соотношением $C_i = C_M \cdot \alpha \cdot v_i$.

Так как $\alpha = 1$, то $C_i = v_i \cdot C_M = v_i \cdot S$, и произведение растворимости будет:

$$ПР = S^n \cdot \prod_i^n v_i^{v_i}.$$

Так, для труднорастворимого (бинарного) одно–одновалентного электролита, диссоциирующего по схеме

$$AB = A^+ + B^-, \text{ получим } n = 2; \nu_i = 1; \text{ ПР} = S^2 \text{ (моль/л)}^2.$$

ЛЕКЦИЯ 9

Электродные процессы. Понятие о скачках потенциалов и электродвижущей силе (ЭДС). Электрохимические цепи, гальванические элементы. Стандартный водородный электрод, стандартный электродный потенциал. Классификация электрохимических цепей и электродов.

9.1 Электрохимические системы. Электрод. Электрохимический потенциал. Абсолютные электродные потенциалы и электродвижущая сила.

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах включающих в себя:

- проводники второго рода – вещества, обладающие ионной проводимостью (электролиты).
- проводники первого рода – вещества, обладающие электронной проводимостью.

На границе раздела двух фаз происходит перенос электрического заряда, т.е. возникает скачок потенциала ($\Delta\phi$).

Система, состоящая из контактирующих проводников первого и второго рода, называется *электродом*.

Процессы, протекающие на границе раздела фаз проводников I и II рода в электродах, называются электродными процессами.

Электрод представляет собой систему, состоящую, как минимум, из двух фаз.

Рассмотрим, как возникает скачок потенциала – электродный потенциал — на границе раздела металл–раствор соли этого металла. При погружении металлической пластинки в раствор соли некоторая часть ионов металла с поверхности пластинки может перейти в раствор, прилегающий к поверхности пластинки. Металл заряжается отрицательно, и возникающие электростатические силы препятствуют дальнейшему протеканию этого процесса. В системе устанавливается равновесие. Возможен и обратный процесс перехода катионов металла из раствора на пластинку. Указанные процессы приводят к возникновению двойного электрического слоя и скачка потенциала.

Направление процесса переноса ионов металла определяется соотношением электрохимических потенциалов ионов ($\tilde{\mu}_i$) в фазе раствора и конденсированной фазе. Процесс идет до выравнивания электрохимических потенциалов в двух фазах.

Электрохимический потенциал состоит из двух слагаемых

$$\tilde{\mu} = \mu_{\text{хим}} + \mu_{\text{эл.}}$$

$\mu_{\text{хим.}}$ - химический потенциал который характеризует химический отклик на изменение окружения данной частицы.

$\mu_{\text{эл}}$ - электрическая составляющая электрохимического потенциала или потенциальная энергия электрического поля которая характеризует отклик на электрическое поле.

Для определенного сорта заряженных частиц (i)

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \text{ где}$$

z_i – заряд иона,

φ – *внутренний потенциал*, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме вглубь фазы.

Равновесие электрохимической системы характеризуется равенством электрохимических (а не химических) потенциалов заряженных частиц в различных фазах.

В равновесной системе раствор(I)/металл (II), имеем:

$$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II}.$$

В неравновесной системе работа переноса одного моль-экв. ионов из фазы I в фазу II равна

$$\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II}.$$

Так как $\tilde{\mu}_i^I = \mu_i^{ol} + RT \ln a_i + z_i F \varphi_1$ (для ионов в растворе);
 $\tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^{oll} + z_i F \varphi_2$ (для ионов в металле).

$$\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^{ol} - \mu_i^{oll} + RT \ln a_i + z_i F (\varphi_1 - \varphi_2),$$

В равновесии, с учетом (1), имеем:

$$-(\mu_i^{ol} - \mu_i^{oll}) = RT \ln a_i + z_i F (\varphi_1 - \varphi_2),$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi = \frac{\mu_i^{ol} - \mu_i^{oll}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i,$$

где $\Delta\varphi$ – скачок на границе раздела фаз (абсолютный электродный потенциал). Обозначим

$$\frac{\mu_i^{ol} - \mu_i^{oll}}{z_i \cdot F} = \Delta\varphi^0,$$

где $\Delta\varphi^0$ - скачок потенциала на границе раздела фаз при $a_i = 1$ (*стандартный электродный потенциал*).

Стандартный потенциал представляет собой величину, характерную для данного электродного процесса. Он зависит от температуры и природы электрода. Тогда для электрода типа Me^{Z+}/Me :

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a_i. \quad (1)$$

Скачок потенциала возникает и на границе раздела двух растворов, это диффузионный потенциал $\Delta\varphi_{\text{диф}}$.

В общем виде (для любого типа электродов):

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\prod_i (a_i)^{v_i}_{\text{окисл.форм.}}}{\prod_j (a_j)^{v_j}_{\text{восстановл.форм.}}} \quad (2)$$

или для 298 К

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{0,059}{z_i} \lg \frac{\prod_i (a_i)^{v_i}_{\text{окисл.форм.}}}{\prod_j (a_j)^{v_j}_{\text{восстановл.форм.}}}$$

Следует помнить, что если в электродной реакции учувствуют газы, то активность принимается равной парциальному давлению; для конденсированной фазы постоянного состава $a=1$.

Уравнения (1), (2), называют *уравнениями Нернста* для электродного потенциала. Разность электрических потенциалов экспериментально можно измерить только между двумя точками одной и той же фазы где $\mu_i = \text{const}$. При перемещении элементарного заряда между двумя точками, находящимися в разных фазах, кроме электрической, должна совершаться работа, связанная с изменением химического окружения заряда. Величина

этой химической составляющей работы не поддается определению, поэтому абсолютное значение электродного потенциала $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ измерить невозможно. Опытным путем можно определить только величину ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов.

Правила записи электродов и электрохимических цепей.

Системы, состоящие из двух и более электродов, соединенные особым образом и способные производить электрическую работу, т. е. служить источником электрической энергии, называются *гальваническими элементами*.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС ГЭ) это сумма скачков электродных потенциалов на всех границах раздела фаз в условии равновесия (ток во внешней цепи равен нулю).

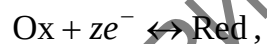
а) Для электродов приняты следующие правила записи: вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу (газ или твердое вещество).

Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми.

Например,



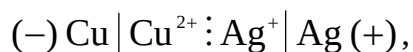
Уравнение электродной реакции для отдельного электрода записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, справа – вещества в восстановленной форме:



б) При записи гальванических элементов слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал; растворы обоих электродов отделяются друг от друга вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом, и двумя сплошными линиями, если между растворами находится солевой мостик, например, насыщенный раствор KCl, с помощью которого устраняется диффузионный потенциал. Таким образом, справа всегда указывается положительно заряженный электрод, слева – отрицательно заряженный.

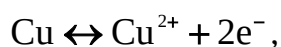
В качестве примера электрохимической цепи, рассмотрим гальванический элемент, состоящий из серебряного $\text{AgNO}_3 | \text{Ag}$, $\varphi^0 = 0,799\text{В}$ и медного $\text{CuSO}_4 | \text{Cu}$,

$\varphi^0 = 0,521\text{В}$ электродов,. Схематически рассматриваемый элемент записывается в следующем виде:

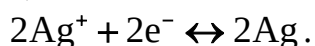


где сплошная вертикальная линия обозначает границу раздела металл–раствор, а вертикальная пунктирная – границу раздела раствор–раствор.

В результате работы элемента на медном электроде будет происходить процесс окисления:



а на серебряном электроде процесс восстановления:



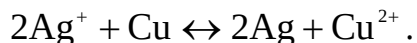
Процессы окисления и восстановления в гальваническом элементе пространственно разделены.

Электрод, на котором протекает *процесс окисления*, называется **анодом** ($\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$).

Электрод, на котором протекает *процесс восстановления*, называется **катодом** ($\text{Ag}^+|\text{Ag}$).

Реакции на катоде и аноде называются *электродными реакциями*.

Суммарный химический процесс, протекающий в гальваническом элементе, складывается из электродных процессов и выражается уравнением:



Если электродные процессы и химическая реакция в гальваническом элементе могут быть осуществлены в прямом (при работе элемента) и обратном (при пропускании электрического тока через элемент) направлениях, то такие электроды и гальванический элемент носят название *обратимых*.

В дальнейшем будут рассматриваться только обратимые электроды и гальванические элементы.

9.2 Стандартный водородный электрод. Электродный потенциал.

Можно с высокой точностью измерить ЭДС цепи, составленной из двух электродов. Однако нельзя ни измерить, ни вычислить абсолютную разность потенциалов $\Delta\phi$ на границе металл–раствор. Для практических целей достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциалы различных электродов, отнесенные к потенциалу некоторого электрода, выбранного за стандартный.

В качестве *условно-нулевого* потенциала выбран *потенциал стандартного водородного электрода*:



в котором давление продуваемого водорода равно 1 атм, а активность ионов водорода в растворе равна единице (рис. 1). При любых температурах $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})}^0 = 0$.

Электродная реакция для водородного электрода записывается в следующем виде:

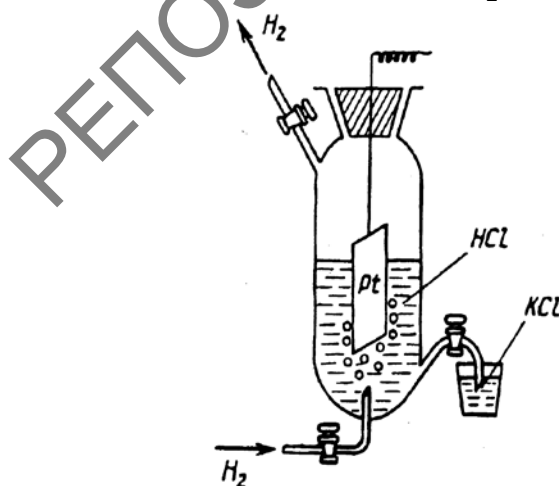
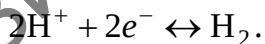


Рис. 1. Общий вид водородного электрода.

За электродный потенциал любого электрода решили принимать ЭДС цепи, составленной из рассматриваемого электрода и стандартного водородного электрода. При этом справа в цепи расположен рассматриваемый электрод, а слева – стандартный водородный электрод.

Пример 9.1. Составить ГЭ для определения стандартного электродного потенциала электродов Cu^{2+}/Cu и Zn^{2+}/Zn .

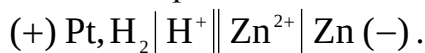
1). Составим гальванический элемент из стандартного водородного и медного электродов:



Суммарная потенциалообразующая реакция: $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$, т.е. перенос электронов в цепи происходит слева направо (от левого электрода к правому). При стандартных условиях $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, ЭДС этого элемента составит $E = 0,337 \text{ В}$. Следовательно,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,337 \text{ В}.$$

2). Аналогичным образом оставим гальванический элемент из стандартного водородного и цинкового электродов:



Суммарная реакция: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, т.е. перенос электронов в цепи происходит справа налево. При стандартных условиях $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}.$$

9.3 Уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента.

Электрической характеристикой электрода является *электродный потенциал*, а гальванического элемента (электрохимической цепи) - *электродвижущая сила (ЭДС)*,

ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи в отсутствии диффузионного потенциала соответствует разности потенциалов правого (положительного) и левого (отрицательного) электродов и всегда положительна.

ЭДС гальванического элемента



равна:

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

где a_{Ag^+} и $a_{\text{Cu}^{2+}}$ - активности ионов Ag^+ и Cu^{2+} в растворах их солей.

Обозначим

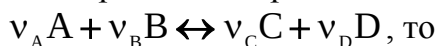
$$E^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ},$$

где E° - стандартная ЭДС гальванического элемента. Тогда

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (3)$$

Уравнение (3) носит название *уравнения Нернста для ЭДС гальванического элемента*.

Если в гальваническом элементе протекает обратимая химическая реакция



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad (4)$$

где

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_B^{\nu_B} \cdot a_A^{\nu_A}}$$

Уравнение Нернста в форме (4) применимо для расчета ЭДС любого гальванического элемента (по суммарной химической реакции) и потенциала любого электрода (по

электродной реакции). ЭДС связана с термодинамическими характеристиками реакции. Известно, что

$$\Delta G = -zFE.$$

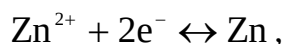
9.4 Классификация обратимых электродов.

Классификация обратимых электродов основана на свойствах веществ, участвующих в потенциалопределяющих процессах.

1. Электроды первого рода.

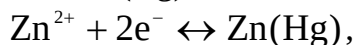
Электроды первого рода – это металлические электроды, обратимые относительно катионов (в том числе амальгамные) ($Zn^{2+}|Zn$) и металлоидные, электроды обратимые относительно анионов ($Se^{2-}|Se$).

Если электрод обратим относительно катиона Zn^{2+}/Zn , то для него можно записать:



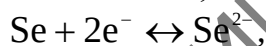
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

Для амальгамного электрода $Zn^{2+}/Zn(Hg)$:



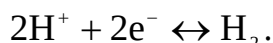
$$E = E^0 + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn(Hg)}}.$$

Если электрод обратим относительно аниона, то



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Se^{2-}}}.$$

К электродам первого рода относятся также *газовые* электроды (водородный $H^+|H_2(Pt)$, хлорный $Cl^-|Cl_2(Pt)$ и др.). Они могут быть обратимы по отношению к катиону (H^+) или аниону (Cl^-). Например, водородный электрод обратим по отношению к катиону. Уравнение электродного процесса для него может быть записано в виде:

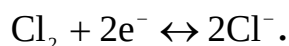


Потенциал водородного электрода определяется выражением

$$E_{H^+/H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}},$$

и может быть связан с pH раствора.

Для хлорного электрода $Cl^-|Cl_2(Pt)$ с потенциалопределяющей реакцией



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Cl^-}}$$

Металл (Pt) в газовых электродах необходим для создания контакта между газом и раствором, должен быть инертен по отношению к веществам, находящимся в растворе, и способен катализировать только один потенциалопределяющий процесс.

2. Электроды второго рода.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимого соединения, а в растворе находятся анионы, одноименные с анионами, содержащимися в этом труднорастворимом соединении.

Рассмотрим в качестве примера *хлорсеребряный электрод*, представляющий собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор содержащий ионы Cl^- :



В потенциалоопределяющей реакции на этом электроде принимают участие как катионы, так и анионы. Электрохимическому процессу



сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению AgCl :



Суммарное уравнение реакции, согласно которой электрод обратим относительно аниона записывается в виде:



Реакции (7) соответствует следующее выражение для расчета электродного потенциала:

$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (8)$$

Хлорсеребряный электрод можно рассматривать и как электрод первого рода, обратимый относительно катиона (реакция 6). У такого электрода активность ионов серебра в растворе определяется растворимостью AgCl . Потенциал электрода равен

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (9)$$

Для труднорастворимой соли AgCl

$$a_{\text{Ag}^+} = \text{ПП} / a_{\text{Cl}^-}. \quad (10)$$

Подставив выражение (10) в (9), получим:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (11)$$

Выражения (8) и (11) определяют одно и тоже значение E .

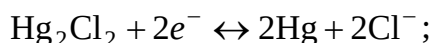
$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Откуда видно, что связь стандартных потенциалов соответствующих электродов I и II рода определяется уравнением

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^\circ.$$

Последнее выражение позволяет определить ПП труднорастворимого соединения по значениям стандартных электродных потенциалов.

Другим примером электрода второго рода является *каломельный электрод* (рис. 2), состоящий из ртути, покрытой пастой, содержащей каломель Hg_2Cl_2 , и соприкасающейся с раствором KCl : $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. Потенциалоопределяющая реакция:



потенциал каломельного электрода определяется выражением

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

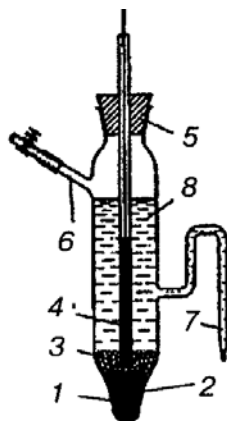


Рис. 2. Каломельный электрод.

1 — ртуть, 2 — платиновая проволока, 3 — паста из каломели, 4 — стеклянная трубка, 5 — пробка, 6 — боковая трубка, 7 — сифон, 8 — раствор KCl.

По концентрации применяемого раствора KCl различают 0,1 н., 1 н. и насыщенный каломельные электроды. Последний используется наиболее широко.

Вследствие стабильности своих потенциалов, электроды второго рода используются как электроды сравнения при потенциометрических измерениях.

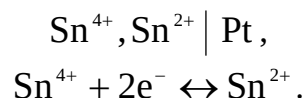
3. Окислительно-восстановительные электроды.

Все электроды, которым соответствуют потенциалопределяющие реакции с участием электронов, являются окислительно-восстановительными системами. Однако принято в особую группу выделять электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых не участвуют простые вещества — газы, металлы. Их называют окислительно-восстановительными (редокс-электроды).

Эти окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платина), погруженного в раствор, содержащего вещества с различной степенью окисления (Red и Ox).

Металл обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесия в системе. Его роль сводится к подводу и отводу электронов к веществам, реагирующим на поверхности электрода.

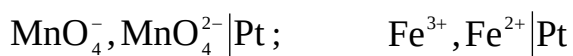
В общем виде схема электрода и уравнение электродной реакции будут, например, следующими:



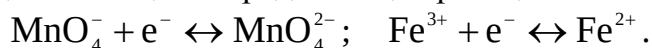
Потенциал редокс-электрода определяется по уравнению

$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}} = E^0_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

К окислительно-восстановительным относятся в первую очередь электроды, в которых Ox и Red являются ионами, а электродная реакция состоит в перемене их заряда. Например, системам



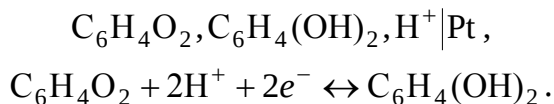
соответствуют следующие потенциалопределяющие реакции:



Кроме рассмотренных, относительно простых редокс-электродов, существует более сложные окислительно-восстановительные электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых участвуют ионы H^+ и молекулы воды.

Наиболее используемым из таких электродов на практике является *хингидронный электрод*, представляющий собой платиновую пластинку, погруженную в исследуемый раствор, в котором содержится небольшое количество хингидрона (ХГ) – эквимолекулярного соединения хинона и гидрохинона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

В воде это соединение малорастворимо и распадается на хинон $C_6H_4O_2$ (Х) и гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ (ГХ). Схема электрода и потенциаопределяющая реакция будут следующими:



Потенциал хингидронного электрода равен

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X a_{H^+}^2}{a_{ГХ}} = E_{ХГ}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_X a_{H^+}}{a_{ГХ}},$$

где a_X и $a_{ГХ}$ – активности хинона и гидрохинона. Так как хинон и гидрохинон малорастворимы, то их активности можно принять равными концентрациям, а поскольку последние равны между собой, то $a_X = a_{ГХ}$. Тогда

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}.$$

С учетом того, что $pH = -\lg a_{H^+} = -\frac{1}{2,303} \ln a_{H^+}$, получаем

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} pH,$$

т. о. хингидронный электрод может быть использован для определения pH:

$$pH = \frac{F \cdot (E_{ХГ}^{\circ} - E_{ХГ})}{2,303RT} = \frac{F \cdot (E_{ХГ}^{\circ} - E_{э.с.} - E)}{2,303RT}, \text{ если } E = E_{ХГ} - E_{э.с.}$$

где $E_{э.с.}$ – потенциал электрода сравнения,

E – ЭДС гальванического элемента, составленного из электрода сравнения и хингидронного электрода.

Хингидронный электрод может быть использован для измерения pH кислых и слабощелочных растворов (до $pH = 8$), не содержащих окислителей и восстановителей. Достоинством электрода является простота устройства и быстрое установление равновесного потенциала.

9.4 Классификация электрохимических цепей.

Гальванические элементы классифицируют по двум признакам:

1. По характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия гальванического элемента. Это или химическая реакция, или процесс выравнивания концентраций двух растворов одного и того же электролита. По этому признаку элементы делятся на химические, концентрационные и физические.

Концентрационные цепи.

Концентрационные электрохимические цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалоопределяющими реакциями. Физические и химические свойства материала электродов одинаковы, но активности одного (или нескольких) участников реакции на каждом из электродов различны.

Примером концентрационной цепи может служить следующий гальванический элемент:



$$a_1 < a_2$$

ЭДС цепи определяется следующим образом:

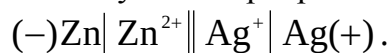
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_2)}{(a_1)}.$$

В уравнение Нернста для ЭДС цепи не входят стандартные электродные потенциалы, так как они одинаковы. По результатам измерений ЭДС такой цепи и известной активности компонента в одном электроде можно рассчитать активность компонента в другом электроде.

Химические цепи.

Химические цепи состоят из электродов, потенциалопределяющие реакции которых различны. Электроды в таких системах отличаются и по физическим, и по химическим свойствам.

Электрическая энергия возникает за счет энергии суммарной химической реакции. Химические цепи разнообразны по природе и свойствам электродов, из которых они состоят. Примером такой цепи может служить серебряно-цинковый элемент:



Уравнения потенциалопределяющих электродных реакций:



Суммарная реакция в цепи



ЭДС элемента по уравнению Нернста равна

$$E = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ag^+}^2;$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag^+}^2}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0.$$

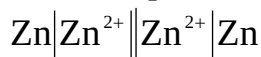
Важным частным случаем химических цепей являются цепи, в которых хотя бы один из электродов является *окислительно-восстановительным*. Электрический ток в таких цепях возникает за счет реакций окисления и восстановления, протекающих в растворе. Примером такой цепи является цепь, составленная из стандартного водородного электрода и железного окислительно-восстановительного (редокс) электрода:



2. Гальванические элементы классифицируются так же по наличию или отсутствию жидкостного соединения между двумя растворами гальванического элемента. По этому признаку элементы делят на цепи с переносом и цепи без переноса ионов.

Цепь с переносом

Цепь с переносом – это цепь с жидкостной границей. Например:



$$a_1 \quad a_2$$

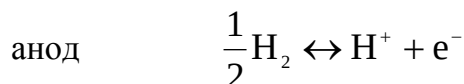
или



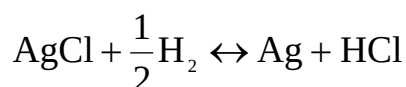
В состав электродов входят растворы различной природы или различной концентрации. Контакт между двумя растворами обеспечивается с помощью специальных приспособлений, например, *солевым мостиком*, состоящим из трубки, заполненной смесью влажного желеобразного вещества агар-агара с солью сильного электролита (KCl). Диффузионный потенциал на границе раздела раствор-раствор в этом случае устраняется.

Цепь без переноса

Цепь без переноса – это цепь без жидкостной границы. Например, – Pt, H₂ | HCl | AgCl, Ag + . В этой цепи на электродах протекают следующие реакции:



Суммарная реакция



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}$$

Поскольку электролит является общим для обоих электродов, диффузионный потенциал в таких цепях не возникает.

ЛЕКЦИЯ 10

Основные понятия химической кинетики. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций. Методы определения порядка реакции. Влияние температуры на скорость реакции.

Кинетика сложных реакций.

10.1 Основные понятия химической кинетики.

Для исследования химических процессов обычно применяют два метода: термодинамический и кинетический. Их взаимодополнение иллюстрирует следующий пример. Иногда термодинамически реакция возможна, но вместе с тем эта реакция протекает бесконечно медленно, и тогда с точки зрения практики можно сказать, что она невозможна. Поэтому необходимо изучать кинетику химических реакций.

Пример 1:

Известно, что углерод существует в двух модификациях (графит и алмаз). При стандартных условиях кристаллическая решетка углерода существует в виде графита (гексагональная структура). При высоких давлениях и температурах устойчив алмаз (кубическая кристаллическая структура). Поэтому если при высоких температурах и давлениях графит перевести в алмаз, а затем произвести резкую закалку, то структура алмаза будет сохраняться при нормальных условиях. Он не успеет перейти в графит при быстрой закалке. Таким образом при стандартных условиях алмаз находится в метастабильном (квазиравновесном) состоянии, так как равновесным в этом случае является структура графита. С точки зрения термодинамики при этих условиях алмаз должен превращаться в графит ($\Delta G_{\text{ф.п.}} < 0$), но этот процесс протекает бесконечно медленно. (Перестройка алмаза в графит должна протекать с перемещением атомов, а при комнатной температуре такое перемещение атомов почти невозможно). Если же алмаз нагреть до 1000°C в вакууме, то процесс сильно ускоряется, и алмаз все же переходит в графит. Особенно быстро этот процесс протекает в присутствии металлического железа, поэтому алмазным инструментом нельзя обрабатывать сплавы на основе железа.

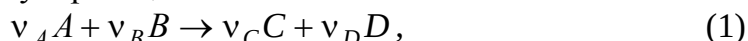
Пример 2:

Для процесса окисления всех органических веществ кислородом воздуха до CO_2 и H_2O $\Delta G \ll 0$. Однако в природе, например, залежи нефти остаются неизменными длительное время. Дело в том, что в этом случае процесс окисления протекает просто очень медленно.

Рассмотренная нами ранее химическая термодинамика не изучает скорости реакции, а для химической кинетики именно они являются предметом исследования.

Химической кинетикой называют учение о скоростях и механизмах химических реакций.

Рассмотрим гомогенную реакцию



где A и B – исходные вещества, C и D – продукты реакции; ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Поскольку в реакции участвует несколько веществ, то можно говорить как о скорости реакции в целом, так и о скорости реакции по данному веществу.

Скоростью реакции по данному веществу i называется изменение числа молей i -го вещества в единице объема за единицу времени:

$$w_i = \pm \frac{dn_i}{V \cdot dt} \quad (2)$$

Если объем системы не изменяется в ходе реакции ($V = \text{const}$), то

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}, \quad (3)$$

где $C_i = (n_i/V)$ — молярная концентрация i -го вещества.

В процессе реакции концентрация исходных веществ уменьшается ($dC_i/dt < 0$), а концентрация продуктов реакции увеличивается ($dC_i/dt > 0$). Так как скорость реакции всегда величина положительная, то в уравнениях для скорости реакции (2) и (3) знак “+” относится к продуктам реакции, а знак “-” к исходным веществам.

Скорость реакции в целом равна скорости реакции по данным веществам, деленной на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Для реакции (1) имеем:

$$w = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{dt}$$

В химической кинетике также различают

- 1) истинную (или мгновенную) скорость реакции в момент времени t , равную $w = \pm \frac{dC}{dt}$
- 2) среднюю скорость реакции за промежуток времени Δt , равную

$$w = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Выясним, как можно рассчитать W_p в некоторый момент времени t_1 графически. Для этого на основании экспериментальных данных строятся кинетические кривые.

Кинетическая кривая – зависимость концентрации участвующих в реакции веществ от времени.

Эти кривые для исходных веществ имеют вид убывающих функций, а для продуктов реакции – вид возрастающих функций.

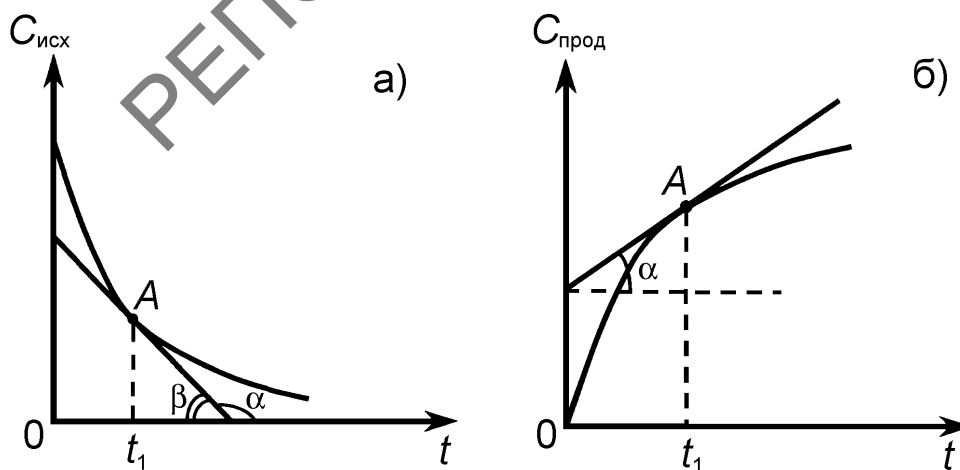


Рис. 1. Зависимость концентрации (C) исходного вещества (а) и продукта реакции (б) от времени (t)

Рассмотрим, как определить скорость реакции по данному веществу (w_i) в момент времени (t_1), исходя из соответствующих кинетических кривых. Данному времени (t_1) соответствует точка А на кинетических кривых. Если провести касательные к данным

кривым в точке А, то, как следует из геометрического смысла производной $\frac{dC_i}{dt}$, скорость – это тангенс угла наклона касательных к положительному направлению оси t . Он будет численно равен производной от концентрации по времени в точке $t = t_1$. Таким образом, истинная скорость реакции

– по кинетической кривой для исходных веществ будет:

$$w_i = - \frac{dC_{i\text{исх}}}{dt} = - \operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta,$$

– по кинетической кривой для продуктов реакции:

$$w_i = + \frac{dC_{i\text{прод}}}{dt} = \operatorname{tg} \alpha$$

Механизмом химической реакции называют совокупность элементарных процессов через которые проходит эта реакция.

Практически все реакции в природе являются сложными, т.е. состоят из совокупности элементарных стадий. Экспериментально установлено, что при $T = \text{const}$ скорость сложных реакций зависит от концентрации исходных, промежуточных веществ, а иногда и от концентрации продуктов реакции и инертных веществ.

Согласно *основному постулату химической кинетики* скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению *текущих концентраций* реагирующих веществ, возведенных в некоторую степень.

Выражение для скорости сложной реакции всегда находят опытным путем. В общем случае для прямой реакции (1) можно записать

$$w = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}, \quad (4)$$

где n_1 – порядок реакции по веществу А,

n_2 – порядок реакции по веществу В,

k – константа скорости реакции, не зависящая от концентрации реагирующих веществ.

Физический смысл константы скорости состоит в том, что она численно равна скорости химической реакции при единичных концентрациях всех реагирующих веществ (например, $C_A = C_B = 1$ моль/л).

Порядок реакции по веществу определяется как показатель степени n , в которой концентрация этого вещества входит в выражение для скорости реакции, полученное опытным путем.

Общий порядок реакции равен сумме порядков по веществам,

т.е. $n = n_1 + n_2$.

Величины n_1 и n_2 совпадают со стехиометрическими коэффициентами только для простых реакций (одностадийных). Для сложных реакций $n_1 \neq \nu_A$ и $n_2 \neq \nu_B$.

Если реакция является простой, то есть протекает в одну стадию (одностадийная реакция), то при $T = \text{const}$ ее скорость пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Тогда для скорости прямой реакции (1) можно записать

$$w = k \cdot C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}, \quad (5)$$

Под **молекулярностью реакции** понимается число частиц, участвующих в элементарной стадии реакции.

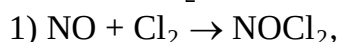
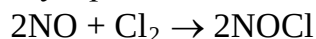
В отличие от порядка реакции, это теоретическое понятие. Молекулярность реакции – всегда целое число (1, 2 или 3) (а порядок реакции может быть целым, дробным или даже отрицательным). Молекулярность больше 3 не встречается.

Например, экспериментально показано, что

реакция $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$ – мономолекулярная,
реакция $\text{HI} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ – бимолекулярная,
реакция $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ – тримолекулярная,

где М – третья частица, участвующая в процессе рекомбинации, чтобы отвести избыток энергии и стабилизировать продукт.

Порядок и молекулярность реакции совпадают только для простых реакций или элементарных стадий сложных реакций. Например, реакция взаимодействия оксида азота (II) с хлором является сложной, протекает в две стадии, обе стадии являются бимолекулярными:



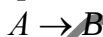
10.2 Кинетика необратимых гомогенных простых реакций.

Рассмотрим необратимые гомогенные простые реакции нулевого, первого и второго порядков.

С точки зрения формальной кинетики *необратимыми* являются такие реакции, для которых через некоторое время с начала их протекания исходные вещества не удается обнаружить аналитическими методами.

Реакции нулевого порядка.

Для реакций нулевого порядка ($n = 0$) скорость реакции постоянна и не зависит от концентрации исходных веществ. Например, для реакции



в соответствии с основным постулатом химической кинетики можно записать

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_0 \cdot (C_A)^0 = k_0. \quad (6)$$

где C_A – текущая концентрация вещества А.

Разделим переменные в уравнении (6)

$$-dC_A = k_0 dt,$$

и проинтегрируем последнее уравнение

$$\int_{C_0}^C (-dC_A) = \int_{t=0}^t k_0 dt.$$

Здесь C_0 – начальная концентрация вещества А в начальный момент времени $t = 0$, C – концентрация А в момент времени t (текущая концентрация А).

Результирующее уравнение, описывающее зависимость концентрации вещества А от времени, будет иметь вид:

$$C = C_0 - k_0 t, \quad (7)$$

или

$$k_0 = \frac{C_0 - C}{t}.$$

Единицы измерения k_0 – [концентрация·время⁻¹].

Если концентрация выражена, например, в моль/л, а время – в сек, то k_0 выражается в моль/(л·сек).

Время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в два раза, называется *периодом (временем) полупревращения*. Оно обозначается $t_{1/2}$.

Для реакции нулевого порядка

$$t_{1/2} = \frac{C_0 - 0.5 \cdot C_0}{t} = \frac{C_0}{2k_0},$$

т.е. время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации вещества (при увеличении C_0 в 2 раза, $t_{1/2}$ увеличивается в 2 раза).

Зависимость текущей концентрации вещества A от времени имеет линейный характер. Она представлена на рис. 2.

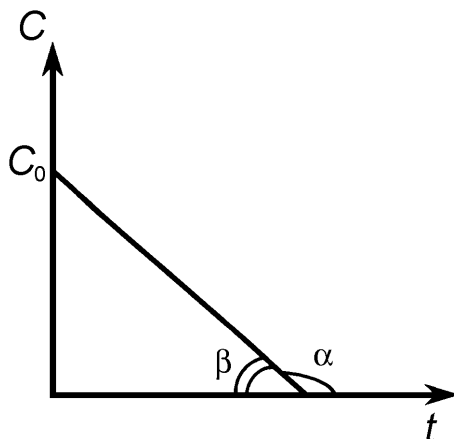
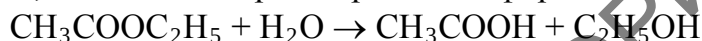


Рис. 2

Реакции нулевого порядка имеют место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его из другой фазы. Например, реакция омыления эфира водой может протекать по нулевому порядку при условии, что взаимная растворимость эфира и воды малы,

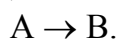


и при уменьшении концентрации эфира в воде из эфирного слоя каждый раз поступает его новая порция.

Нулевой порядок наблюдается также, если скорость процесса лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул (фотосинтез).

Реакции первого порядка.

Рассмотрим реакцию первого порядка



Скорость этой реакции описывается уравнением

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A. \quad (8)$$

Разделим переменные в уравнении (8)

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt,$$

проинтегрируем последнее уравнение

$$\int_{C_0}^C \left(-\frac{dC_A}{C_A}\right) = \int_{C_0}^C -d \ln C_A = \int_{t=0}^t k_1 dt,$$

где C_0 – начальная концентрация вещества A в начальный момент времени $t = 0$,

C – текущая концентрация A в момент времени t .

Результирующее уравнение имеет вид:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t, \quad (9)$$

или

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t$$

Отсюда

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

т.е. концентрация вещества A в ходе реакции уменьшается экспоненциально (рис. 3).

Очевидно, что концентрация продуктов нарастает тоже по экспоненте.

Единица измерения константы скорости реакции первого порядка – [время⁻¹]:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \text{ [например, с}^{-1} \text{ или мин}^{-1}\text{]}.$$

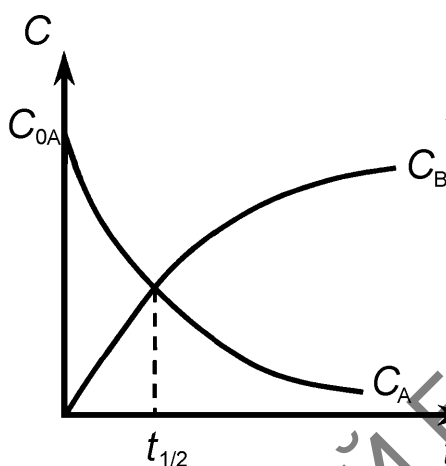


Рис. 3.

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества – этот факт характерен только для реакций первого порядка и может служить признаком, определяющим этот тип реакций

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{0.5 \cdot C_0} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Зависимость логарифма концентрации вещества A от времени имеет линейный характер, что следует из уравнения (9), и представлена на рис 4.

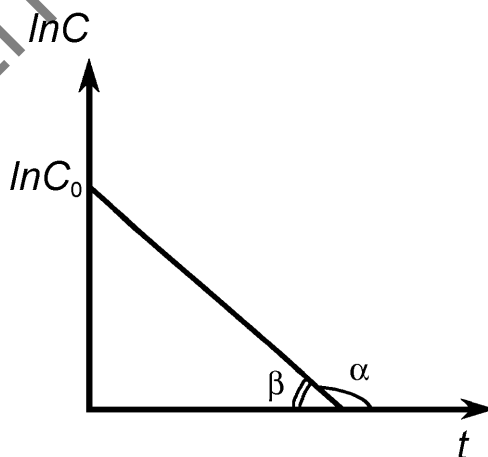


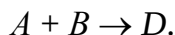
Рис. 4.

$$(\operatorname{tg} \alpha = -k_1 \text{ или } k_1 = \operatorname{tg} \beta)$$

По наклону прямой можно определить k_1 . К числу односторонних реакций первого порядка относятся реакции радиоактивного распада, некоторые реакции разложения сложных веществ (карбонатов, кристаллогидратов) при их нагревании, реакции изомеризации и др.

Реакции второго порядка.

Рассмотрим реакцию второго порядка



Скорость этой реакции, в соответствии с основным постулатом химической кинетики, описывается уравнением

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad (10)$$

Если начальные концентрации веществ A и B равны ($C_{0A} = C_{0B} = C_0$), тогда реакция может быть представлена в виде

$$2A \rightarrow D.$$
$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

Разделим переменные:

$$-\frac{dC}{C^2} = k_2 dt$$

и проинтегрируем

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k_2 \int_{t=0}^t dt$$

Для нахождения интеграла используем формулы:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + const$$
$$\int \frac{dx}{x^n} = -\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{x^{n-1}} + const$$

Получим

$$\left. \frac{1}{C} \right|_{C_0}^C = k_2 t \Big|_0^t$$

Следовательно

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (11)$$

Отсюда

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} \quad (12)$$

Единица измерения константы скорости реакции второго порядка – [концентрация⁻¹·время⁻¹].

Если концентрация выражена в моль/л, а время – в сек, то k_2 выражается в [л/(моль·сек)].

Время полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации веществ:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0}. \quad (13)$$

Зависимость обратной концентрации вещества A от времени имеет линейный характер, что следует из уравнения (11). Она представлена на рис. 5. Эта зависимость дает возможность определить k_2 ($k_2 = \operatorname{tg} \alpha$).

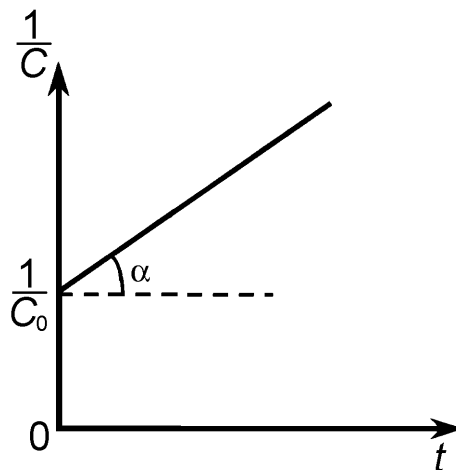


Рис. 5. К расчету константы скорости реакции второго порядка.

В случае, когда для реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации реагирующих веществ не равны ($C_{0A} \neq C_{0B}$), уравнение для константы скорости принимает следующий вид:

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0A} - C_{0B})} \ln \frac{C_{0B}C_A}{C_{0A}C_B}, \quad (14)$$

где C_A и C_B – текущие концентрации веществ A и B в момент времени t .

Необратимые реакции n-ого порядка (кроме $n = 1$).

Аналогичный подход применяется к выводу кинетических уравнений для константы скорости реакций более высоких порядков. Можно показать, что для реакции типа



при условии $C_{0A} = C_{0B} = C_{0C} = \dots$ константа скорости определяется уравнением

$$k_n = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (15)$$

Отсюда для времени полупревращения получим

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot C_0^{n-1} \cdot k_n} \quad \text{или} \\ t_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}}$$

10.3 Кинетика сложных реакций.

В отличие от простых (одностадийных) реакций, механизм которых совпадает со стехиометрическим уравнением реакции, подавляющее большинство химических реакций является сложными, т.е. протекает через ряд последовательных и (или) параллельных стадий, при этом некоторые стадии протекают с участием промежуточных веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции. То есть в случае сложных реакций в системе протекают две или большее количество реакций.

В основе описание кинетики сложных реакций лежат: а) **принцип независимости протекания реакций**, б) **принцип лимитирующей стадии**.

Согласно принципу независимости протекания реакций “если в системе одновременно протекает несколько реакций, то каждая из них независима от остальных и скорость ее прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ”.

Однако принцип независимости протекания реакций не является таким же общим положением как основной постулат химической кинетики. Он не применим, например, к сопряженным реакциям.

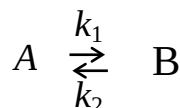
Рассмотрим некоторые сложные реакции.

Обратимые реакции.

Обратимыми называются реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества.

В системах, в которых протекают такие реакции, через некоторое время достигается состояние химического равновесия.

Обратимые реакции – это реакции типа:



Простейший случай – это реакция первого порядка.

Реакция идет до установления равновесия, при котором

$$w_{\text{прямой}} = w_{\text{обр.}}, \text{ т.е. } k_1 C_A = k_2 C_B$$

В состоянии равновесия

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} = K_{\text{равн.}}$$

Поскольку вещество *A* расходуется в прямой реакции и образуется в обратной, то суммарная скорость по изменению концентрации вещества *A* со временем описывается следующим уравнением

$$-\frac{dC_A}{dt} = w_1 - w_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot (C_{0A} - C_B) - k_2 \cdot C_B = \frac{dC_B}{dt}, \quad (16)$$

где w_1 и w_2 – скорости прямой и обратной реакций, соответственно;

C_{0A} – начальная концентрация вещества *A* (начальная концентрация вещества *B* принята равной нулю);

C_A и C_B – текущие концентрации веществ *A* и *B* в момент времени t (рис. 6).

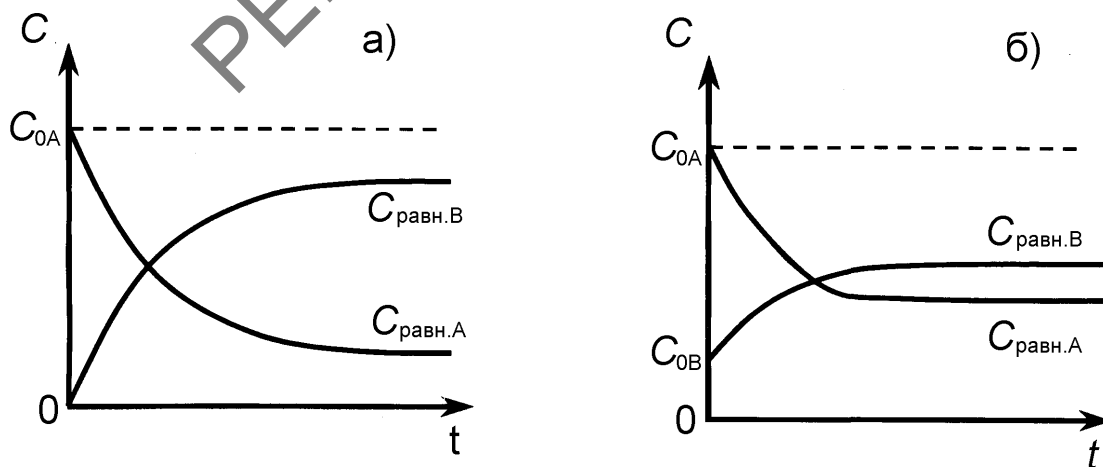


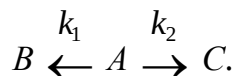
Рис. 6. Кинетические кривые для обратимой реакции

а) $C_{0B} = 0$, б) $C_{0B} \neq 0$.

Параллельные реакции.

Параллельными называют реакции, в которых одни и те же исходные вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях.

В простейшем случае это реакции типа



Обе реакции являются необратимыми реакциями первого порядка. Суммарная скорость расщепления вещества A равна

$$-\frac{dC_A}{dt} = w_1 + w_2 = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A, \quad (17)$$

где w_1 и w_2 – скорости превращения вещества A в вещества B и C , соответственно.

После интегрирования уравнения (17) получаем

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A}}{C}. \quad (18)$$

По уравнению (18) можно рассчитать сумму констант $(k_1 + k_2)$. Чтобы разделить эту сумму на отдельные составляющие, необходимо использовать еще одно уравнение, дающее отношение констант в некоторый момент времени t . Очевидно, что в любой момент времени

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (19)$$

где C_B и C_C – текущие концентрации веществ B и C . Решая систему уравнений (18) и (19), можно найти значения констант скорости по отдельности.

Кинетические кривые для рассматриваемого случая показаны на рис. 7.

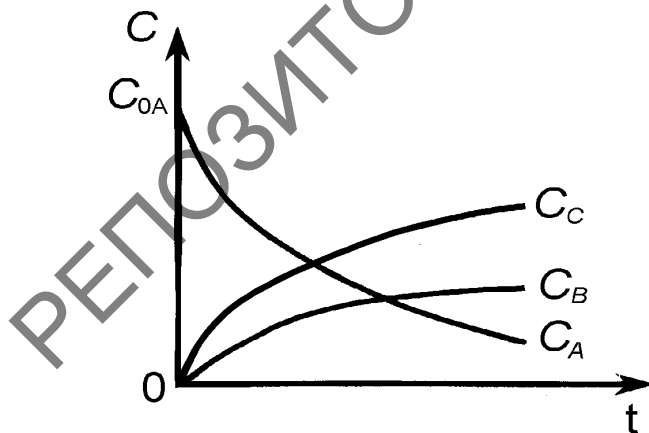
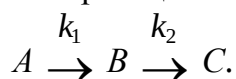


Рис. 7.

Последовательные реакции.

К последовательным реакциям относят реакции типа:



Вещество B образуется из A (константа k_1) и расходуется на образование C (константа k_2), обе реакции являются необратимыми реакциями первого порядка.

Рассматриваемая реакция является двухстадийной с образованием промежуточного соединения.

Скорость первой стадии $w_1 = k_1 C_A$, скорость второй стадии $w_2 = k_2 C_B$.

Скорость реакции можно выразить через изменение концентраций всех участников реакции:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

Кинетические кривые для рассматриваемого случая показаны на рис. 8.

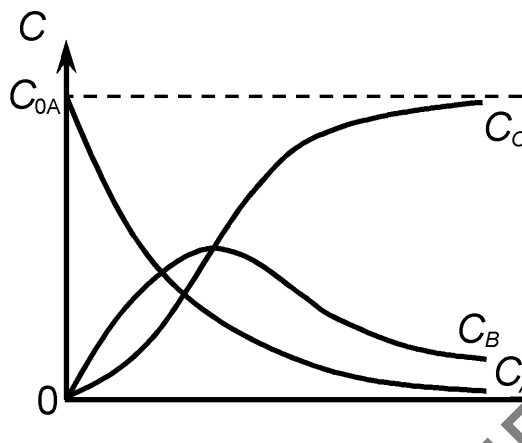


Рис. 8.

Скорость всего процесса будет определяться лимитирующей стадией сложной реакции. Положение максимума на кривой « C_B » (и точки перегиба на кривой « C_C ») определяются соотношением величин k_1 и k_2 .

а) если $k_1 \gg k_2$, промежуточный продукт B будет устойчив и может быть достигнута концентрация C_B , соизмеримая с C_A ; продукт C образуется с малой скоростью.

б) если $k_2 \gg k_1$, промежуточный продукт B – неустойчив, его концентрация C_B – мала, но высока скорость образования продукта C .

Понятие о лимитирующей стадии.

Нередко скорость сложной химической реакции может зависеть только от скорости одной из ее стадий. Эту стадию называют *лимитирующей* (т. е. определяющей скорость всей реакции в целом).

Принцип лимитирующей стадии – скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии, суммарная скорость параллельных реакций определяется скоростью наиболее быстрой стадии.

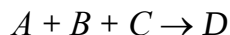
10.4 Методы определения порядка реакции.

На практике исследование скорости химических реакций начинают с определения порядков этой реакции по каждому из реагирующих веществ и (или) порядка реакции в целом. Для реакции с участием нескольких веществ определить $n = \sum n_i$ можно только поэтапно, определяя порядки по отдельным веществам. Для этого используется метод избытка (метод изоляции, метод Оствальда), а затем определяют n_i любым из описанных ниже методов.

Метод изоляции или метод избытка.

Если в исследуемой реакции участвуют несколько реагирующих веществ, то общий порядок реакции $n = \sum n_i$, где n_i – порядок по каждому из участников. Частный порядок n_i

можно определить, взяв все вещества, кроме данного, взять в большом избытке. Так, в случае реакции



скорость равна

$$w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}.$$

Если вещества B и C взяты в большом избытке, то при протекании реакции их концентрации практически не изменяются, т.е.

$$k C_B^{n_2} C_C^{n_3} = \text{const} = k'.$$

И

$$w = k' C_A^{n_1}.$$

Тогда, определив порядки реакции по каждому из реагирующих веществ, можно найти общий порядок реакции:

$$n = n_1 + n_2 + n_3.$$

Метод подстановки.

Этот метод заключается в том, что опытные результаты – текущие концентрации веществ в моменты времени t – последовательно подставляются в интегральные кинетические уравнения реакций нулевого (7), первого (9), второго (12 или 14) порядков и определяется, какое из уравнений дает практически постоянную величину константы скорости. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Графический вариант метода подстановки.

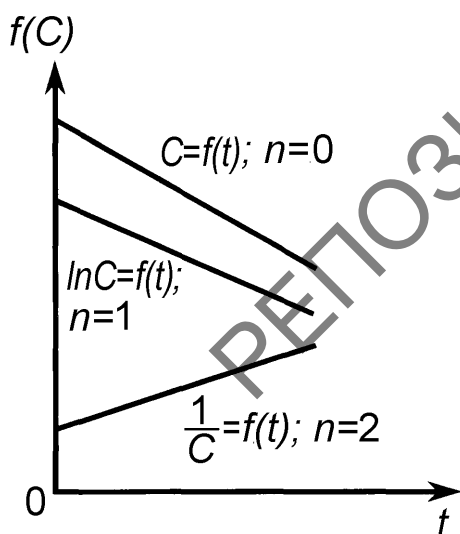


Рис.9. Линейные зависимости различных функций концентрации реагирующих веществ от времени.

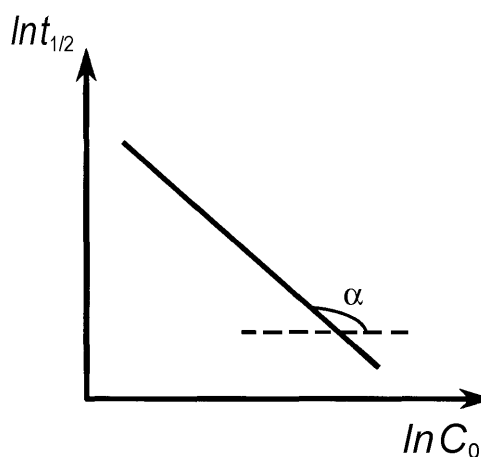


Рис.10. Определение порядка реакции по зависимости времени полупревращения от начальной концентрации

Графический метод состоит в построении зависимостей различных функций концентрации от времени и определения, для какой из них наблюдается прямолинейная зависимость.

Линейные зависимости для реакций различных порядков получаются в следующих координатах (рис.9): нулевого порядка $C = f(t)$, первого порядка $\ln C = f(t)$, второго порядка $1/C = f(t)$.

Для реакций более высоких порядков выбираются координаты $\frac{1}{C^{n-1}} - t$.

Метод определения порядка реакции по времени полупревращения.

Порядок реакции определяется на основе опытной зависимости времен полупревращения ($t_{1/2}$) от начальных концентраций веществ (C_0).

Как уже отмечалось, для $n = 0$ время полупревращения прямо пропорционально величине C_0 , для $n=1$ – не зависит от C_0 , а $n=2$ – обратно пропорционально C_0 . Для реакции любого другого порядка справедливо соотношение (20)

$$n = \frac{\ln t_{1/2}^{(2)} - \ln t_{1/2}^{(1)}}{\ln C_0^1 - \ln C_0^2} + 1, \quad (20)$$

где $t_{1/2}^{(1)}$ и $t_{1/2}^{(2)}$ – время полупревращения при начальных концентрациях C_{01} и C_{02} , соответственно.

Возможен графический вариант метода: по оси ординат откладываются значения $\ln(t_{1/2})$, а по оси абсцисс – значения $\ln C_0$ (рис. 10), тогда $n = -tg\alpha + 1$.

Дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Этот метод применяют, когда в реакции участвует одно вещество, или при участии нескольких веществ, когда все вещества, кроме данного (4), взяты в большом избытке. Тогда скорость реакции равна

$$w = k \cdot C_A^n. \quad (21)$$

Прологарифмируем уравнение (21):

$$\ln w = \ln k + n \ln C_A$$

Очевидно, что в координатах $\ln w - \ln C$ мы получим линейную зависимость, причем $n = tg\alpha$.

Построив зависимость $\ln w$ от $\ln C$ (рис. 11), можно определить порядок реакции, равный в данном случае тангенсу угла наклона прямой ($n = tg\alpha$).

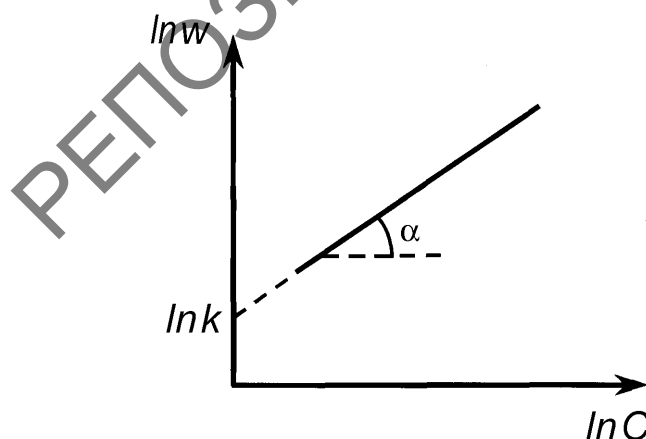


Рис.11. Определение порядка реакции дифференциальным методом Вант-Гоффа.

10.4 Влияние температуры на скорость реакции.

В большинстве случаев скорость реакции с повышением температуры увеличивается. Если при повышении температуры не меняется механизм реакции, то увеличение скорости реакции определяется увеличением константы скорости реакции.

Для характеристики зависимости скорости химической реакции от температуры было введено понятие *температурного коэффициента скорости* (γ), равного отношению константы скорости при температуре $(T + 10)$ к константе скорости при температуре T (т.е. γ показывает, во сколько раз изменяется константа скорости при увеличении температуры на 10 градусов):

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

Экспериментально установлено, что повышение температуры на 10 К в области обычных температур (≈ 300 К) увеличивает скорость большинства гомогенных реакций в 2 - 4 раза, т. е. $\gamma = (2 - 4)$. Это правило называется **правилом Вант-Гоффа**.

В общем случае отношение констант скорости реакции k_2 и k_1 , определенных при двух различных температурах T_2 и T_1 , равно

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (22)$$

Однако подобная оценка зависимости скорости реакции от температуры является весьма приближенной. При повышении температуры коэффициент γ не остается постоянным (он уменьшается и при высоких температурах стремится к единице).

Более точную зависимость скорости реакции от температуры дает **уравнение Аррениуса**.

В дифференциальной форме уравнение Аррениуса имеет следующий вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (23)$$

где k – константа скорости реакции,
 R – универсальная газовая постоянная,
 E – энергия активации химической реакции.

В случае простых реакций величина E показывает, какой минимальной (избыточной по сравнению со средней) энергией в расчете на 1 моль должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

В случае сложных реакций величина E называется эмпирической или *кажущейся энергией активации* и в общем случае сложным образом зависит от энергий активации отдельных стадий данной реакции.

Проинтегрировав уравнение (23), получим уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}, \quad (24)$$

или, если представить постоянную интегрирования как $\ln A$, получим:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где A — *предэкспоненциальный множитель*.

Физический смысл A зависит от типа реакции, например, для мономолекулярных реакций – это частота колебаний по разрываемой связи ($A \approx 10^{13}$ сек⁻¹), бимолекулярных –

величина A пропорциональна общему числу столкновений между молекулами реагирующих веществ ($A \approx 10^{-10} \div 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{мол} \cdot \text{л} \cdot \text{сек})$).

Интегрирование уравнения (23) в пределах температур от T_1 до T_2 , дает:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 T_1}. \quad (25)$$

На основании экспериментальных данных энергию активации можно определить как аналитически по уравнению (25), так и графическим методом (см. рис. 12). Если реакция подчиняется уравнению Аррениуса, то зависимость $\ln k$ от $1/T$ должна выражаться прямой линией, что следует из уравнения (24) (рис. 12).

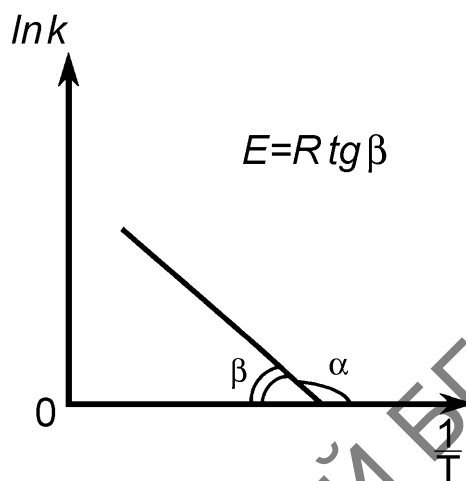


Рис.12. К расчету энергии активации реакции по температурной зависимости константы скорости.

Для очень большого числа реакций энергия активации находится в пределах от 60 до 240 кДж/моль, т.е. примерно соответствует энергиям химических связей.

Для реакций с участием активных частиц (свободные атомы, радикалы) энергия активации может быть приблизительно равной нулю.

ЛЕКЦИЯ 11

Теория активных столкновений. Теория активированного комплекса. Кинетика гетерогенных химических реакций.

Катализ: основные положения, гомогенный и гетерогенный катализ, активные центры на поверхности катализатора

11.1. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ (БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ) СТОЛКНОВЕНИЙ.

В уравнении Аррениуса в интегральной форме

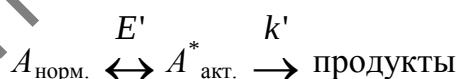
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11.7)$$

фигурируют два параметра, определяемые экспериментально на основе температурной зависимости опытной константы скорости реакции — энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A . Одной из задач кинетики является теоретический расчет скорости данной реакции в заданных условиях (без проведения соответствующих экспериментов), зная только концентрации и свойства исходных веществ (и продуктов реакции). Для этого необходимо уметь рассчитывать константу скорости реакции при заданной температуре, следовательно, уметь вычислять значения A и E .

Теория активных столкновений молекул позволяет рассчитывать значения предэкспоненциального множителя A , а теория активного комплекса (или теория переходного состояния) — и значения E , т. е. позволяет вычислять значение константы скорости при данной температуре.

Основные положения теории активных (молекулярных) столкновений:

1. Любая химическая реакция протекает через промежуточную стадию образования активных молекул реагирующих веществ (только из активных молекул могут образоваться продукты реакции).
2. Активные молекулы всегда находятся в равновесии с неактивными (нормальными) молекулами.
3. Реакция образования активных молекул эндотермична и идет с поглощением теплоты E' в расчете на 1 моль активных молекул. Схематично первые три условия можно записать так



На первой стадии устанавливается равновесие между активными и нормальными молекулами реагирующих веществ, на второй стадии из активных молекул образуются продукты реакции (константа скорости k').

4. Константа скорости k' не зависит от температуры, т. е. скорость реакции при повышении температуры увеличивается только за счет увеличения концентрации активных молекул.
5. Активные молекулы отличаются от неактивных только тем, что имеют некоторую избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул. Молекулы приобретают избыточную энергию путем соударения молекул и взаимного перераспределения энергии при этом.

Химическая реакция начинается со столкновения двух частиц. Однако, как показывают опыты, число прореагировавших частиц (молекул, ионов) при не очень высоких температурах на много порядков ниже числа сталкивающихся частиц. Так, например, в реакции:



при 529 К и 1 атм образуется примерно $2 \cdot 10^{-6}$ моль NO в 1 см^3 за 1 с. Расчет полного числа столкновений при этих условиях приводит к значениям порядка 10^5 молей NO/(см³·с). Если обозначить через z число общих столкновений, а символом z_a – число активных столкновений, приводящих к реакции, то для указанной реакции

$$\frac{z_a}{z} = 10^{-11},$$

т. е. активным столкновением будет только одно из 10^{11} общих столкновений.

Именно расхождения между значениями z и z_a привели Аррениуса к идее о том, что в реакцию могут вступать только молекулы, обладающие определенным избытком энергии (энергией активации). Теория активных столкновений приводит к следующему соотношению между z_a и z :

$$z_a = z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = aT^{1/2}n^2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11.8),$$

в котором учтена зависимость z от температуры T ($z = aT^{1/2}n^2$). В ур-и (11.8) n – число молекул в см³; E_a – так называемая “классическая” энергия активации, равная разности между потенциальными энергиями активных и исходных молекул; a – константа, зависящая от размеров вступающих в реакцию молекул.

Сопоставляя ур-я (11.7) и (11.8) и с учетом того, что

$$z_a = kn^2,$$

получаем

$$k = aT^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (11.9)$$

После логарифмирования и дифференцирования по температуре ур-я (11.9):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a + \frac{RT}{2}}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}, \quad (11.10)$$

откуда получим связь “классической” и опытной (аррениусовской) энергией активации:

$$E_a = E - \frac{1}{2}RT. \quad (11.11)$$

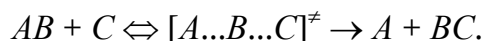
Теория активных соударений позволила наметить путь теоретического расчета константы скорости реакции: предсказала правильный ход зависимости константы скорости от температуры, позволила рассчитать для ряда реакций константы скорости по известному значению энергии активации. Однако эта теория содержит и ряд существенных недостатков, обусловленных тем, что она использует упрощенную картину действительных процессов. (Например, при подсчете числа соударений молекулы рассматриваются как сферы, что уже является упрощением, а в случае сложных молекул – очень грубым приближением). Главный недостаток теории состоит в том, что она не позволяет рассчитывать значение энергии активации исходя из параметров молекул реагирующих веществ.

11.2. ТЕОРИЯ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА (ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ).

Более совершенной является теория переходного состояния, в которой в качестве условия возможности протекания реакции рассматривается не столкновение двух молекул, а образование ими непрочного промежуточного комплекса, что позволяет сразу учесть необходимость определенной ориентации реагирующих молекул. Энергия системы зависит от взаимного расположения (конфигурации) атомов и сил взаимодействия между

ними. Сама химическая реакция рассматривается как переход от начальной конфигурации атомов (исходные вещества) к конечной (продукты реакции) при непрерывном изменении соответствующих координат (межатомных расстояний, валентных углов). В ходе этого процесса непрерывно изменяется энергия всей системы, при этом всегда образуется некоторая промежуточная конфигурация атомов, соответствующая максимуму потенциальной энергии системы, — эту конфигурацию и называют *активным (промежуточным) комплексом*. Активный комплекс не является, в отличие от обычной молекулы, устойчивой частицей, так как соответствует максимуму, а не минимуму потенциальной энергии.

Рассмотрим с позиций теории переходного комплекса реакцию между молекулой AB и атомом C :



Данную реакцию формально можно представить в виде двух последовательных стадий: разрыва связи $A-B$ и образования связи $B-C$. В действительности эти стадии не происходят по отдельности: атом C при сближении с молекулой AB начинает взаимодействовать с атомом B , в результате связь $A-B$ слабеет (расстояние между атомами A и B увеличивается), при дальнейшем усилении связи $B-C$ связь $A-B$ все более слабеет до тех пор, пока не образуется молекула BC (атомы A и B находятся на таком расстоянии, что практически не взаимодействуют друг с другом).

Изменение энергии системы при переходе от исходных к конечным веществам представлено на рис. 9. По оси абсцисс отложена “реакционная координата” (“путь реакции”), характеризующая продвижение системы по пути реакции. Энергия переходного комплекса выше энергии исходных веществ на величину ΔE_0 , которая представляет собой энергию активации реакции (для того, чтобы реакция могла произойти, система должна преодолеть потенциальный барьер ΔE_0).

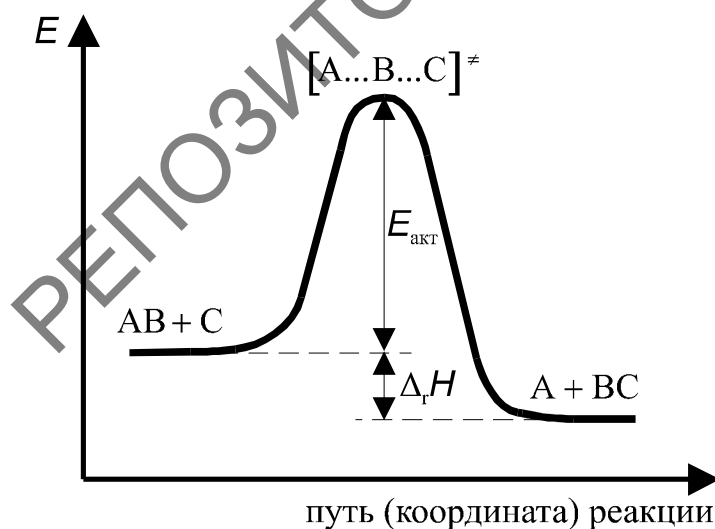


Рис. 9. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции.

Согласно теории переходного комплекса между исходными веществами и комплексом устанавливается равновесие. Константа этого равновесия равна

$$K^\ddagger = \frac{[A...B...C]^\ddagger}{[AB][C]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (11.12)$$

где $\Delta G_0^\ddagger$, $\Delta H_0^\ddagger$ и $\Delta S_0^\ddagger$ — свободная энергия, энтальпия и энтропия образования переходного комплекса из исходных веществ,

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger.$$

Скорость образования конечного продукта BC можно выразить двояким образом. Во-первых, как скорость бимолекулярной реакции

$$\frac{d[BC]}{dt} = k_2[AB][C]. \quad (11.13)$$

Во-вторых, как скорость разложения переходного комплекса (концентрация переходного комплекса выражена из ур-я (11.12)):

$$\frac{d[BC]}{dt} = \chi^\ddagger[A...B...C]^\ddagger = \chi^\ddagger \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right) \cdot [AB][C], \quad (11.14)$$

где $\chi^\ddagger$ — константа скорости распада переходного комплекса. Тогда

$$k_2 = \chi^\ddagger \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (11.15)$$

Чтобы получить окончательное выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, необходимо знать константу скорости распада переходного комплекса. Полагают, что эта константа равна частоте колебаний разрывающейся “критической” связи в комплексе (в данном случае связи $A-B$). Подробная теория переходного состояния дает для этой частоты величину kT/h , где k — константа Больцмана, h — постоянная Планка. Тогда

$$k_2 = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (11.16)$$

$$\ln k_2 = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}. \quad (11.17)$$

С другой стороны, по уравнению Аррениуса

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT}.$$

Тогда

$$A = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right), \quad E = \Delta H_0^\ddagger. \quad (11.18)$$

Значение ур-я (11.18) состоит в том, что оно объясняет причины существования низких величин предэкспоненциального множителя, для учета которых в теории активных столкновений молекул вводится стерический фактор P

$$A = P \cdot z.$$

Действительно, по ур-ю (11.18) величина A зависит от энтропии образования переходного комплекса. В рассматриваемом случае образование одной частицы активного комплекса из двух частиц (молекулы AB и атома C) должно сопровождаться уменьшением энтропии, т. е.

$$\Delta S_0^\ddagger < 0, \quad \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) < 1.$$

Так, например, если $\Delta S_0^\ddagger = -25$ Дж/(моль·К), то

$$\exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) = e^{-3} = 5 \cdot 10^{-2},$$

что делает понятным появление малых стерических множителей в теории активных столкновений. С позиций теории переходного состояния низкие скорости конденсации паров обусловлены, главным образом, именно этим энтропийным фактором (при конденсации энтропия вещества значительно уменьшается).

11.3. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Гетерогенные реакции – это химические реакции, протекающие на границе раздела фаз (чаще всего раствор/твердая фаза или газ/твердая фаза) в тонком диффузном слое. Если пренебречь процессами сорбции и десорбции веществ на границе раздела фаз, то можно выделить три стадии подобных процессов:

- 1) подвод исходных веществ из объема раствора к поверхности раздела фаз;
- 2) протекание химической реакции в тонком диффузном слое;
- 3) отвод продуктов реакции вглубь раствора.

Ограничимся рассмотрением случая, когда перенос вещества осуществляется только за счет *диффузии* — переноса вещества, обусловленного неравенством химических потенциалов внутри системы (вызванного разностью концентраций веществ в системе). В процессе диффузии вещество переходит из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией (процесс направлен в сторону уменьшения химического потенциала вещества). Процессы диффузии в заданном направлении с кинетической точки зрения описываются **законом Фика**: количество вещества dn , проходящее за время dt через площадь поверхности S , прямо пропорционально градиенту концентрации вещества dC/dx в растворе:

$$dn = -D \cdot S \cdot dt \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (11.1)$$

или

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad (11.2)$$

где ΔC — разность концентраций вещества в точках, отстоящих друг от друга на расстояние Δx , т. е. на толщину диффузионного слоя. Коэффициент пропорциональности D называют *коэффициентом диффузии*, он равен количеству вещества, прошедшего за единицу времени через единицу площади поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Коэффициент диффузии увеличивается с повышением температуры по закону, аналогичному уравнению Аррениуса:

$$D = k \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right),$$

где E_d — энергия активации процесса диффузии, редко превышающая величину в 4 - 10 кДж/моль, т. е. во много раз меньше энергий активации большинства химических реакций.

Рассмотрим случай, когда объем раствора не меняется в ходе химической реакции ($V = \text{const}$), химическая реакция протекает на поверхности раздела фаз; концентрация вещества меняется в диффузионном слое от значения C (концентрации вещества в объеме раствора) до значения C_s (концентрации вещества в приповерхностном слое). Скорость растворения твердых тел определяется скоростью диффузии растворяемого вещества из поверхностного слоя в жидкую фазу

$$\frac{dn}{Vdt} = \frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta} \cdot (C - C_s) = \beta \cdot (C - C_s), \quad (11.3)$$

Где $\beta = (D \cdot S)/(V \delta)$ — константа скорости диффузии или константа массопередачи, δ — толщина диффузионного слоя. *Скорость процесса диффузии прямо пропорциональна разности концентраций вещества в объеме раствора и приповерхностном слое.*

Рассмотрим мономолекулярную реакцию $A \rightarrow B$, протекающую в гетерогенных условиях. С течением времени в системе при определенных давлении и температуре устанавливается стационарное (не изменяющееся во времени) состояние, при котором

скорости собственно химической реакции (w_1), диффузии исходного вещества из объема раствора в поверхностный слой (w_2) и химической реакции в целом (т. е. скорости образования вещества B — w) становятся равными:

$$w = \frac{dC_B}{dt} = w_1 = w_2.$$

Скорость химической реакции w_2 зависит от концентрации вещества A на поверхности раздела фаз (C_S):

$$w_2 = k \cdot C_S. \quad (11.4)$$

В стационарных условиях скорость процесса диффузии и скорость собственно химической реакции равны:

$$w_1 = \beta \cdot (C - C_S) = w_2 = k \cdot C_S.$$

Тогда

$$C_S = \frac{\beta \cdot C}{k + \beta}. \quad (11.5)$$

Подставив выражение (11.5) в ур-е (11.4), получим

$$w = w_2 = \left(\frac{k\beta}{k + \beta} \right) \cdot C = k_1 \cdot C. \quad (11.6)$$

В стационарных условиях макроскопическая скорость реакции (константа k_1) соответствует уравнению реакции первого порядка по концентрации реагирующего вещества. Это уравнение было впервые получено А.И. Щукаревым и может быть применимо для процессов кристаллизации солей из пересыщенных растворов, процессов испарения жидкостей в воздух в замкнутом сосуде и т.д.

Гетерогенные процессы протекают в несколько стадий, скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. Поэтому выделяют *три области протекания гетерогенных процессов* (рис. 8):

1). **Кинетическая область** — независимо определенная скорость диффузии значительно превышает скорость собственно химической реакции. В этих условиях $k \ll \beta$, следовательно (из ур-я 11.6) $k_1 \approx k$, т.е. в стационарных условиях скорость всей реакции определя-

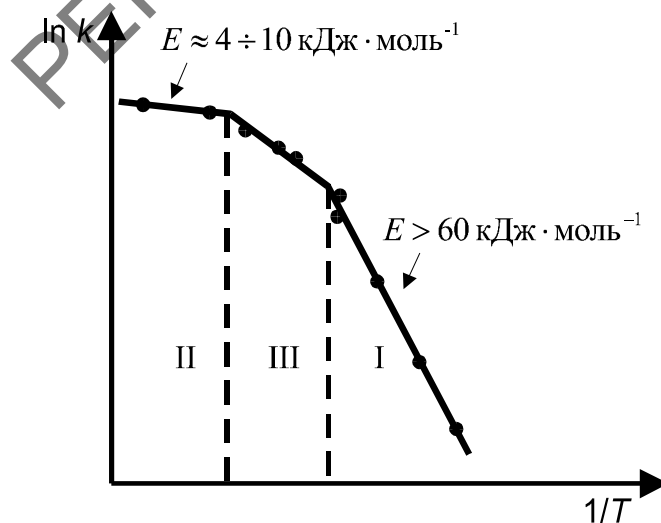


Рис.8. Области протекания гетерогенных химических процессов.
I — кинетическая, II — диффузионная, III — переходная области.

ется скоростью собственно химической реакции. Если определить значение энергии активации реакции в этой области на основе температурной зависимости опытной константы скорости (k_1), то ее значение будет составлять более 60 кДж/моль (что

характерно для химических реакций). В кинетической области концентрации реагирующего вещества в объеме и на поверхности раздела фаз мало отличаются и практически постоянны, т.е. $C_S \approx C \approx const$.

2. Диффузионная область — скорость собственно химической реакции значительно превышает скорость диффузии, т. е. все подведенное к поверхности раздела фаз вещество A практически сразу превращается в продукт реакции. При этом концентрация A на поверхности раздела фаз очень мала ($C_S \approx 0$). В этих условиях $k \gg \beta$, следовательно (из ур-я 11.6) $k_1 \approx \beta$. Лимитирующей стадией реакции является диффузия реагирующего вещества к поверхности раздела фаз. Опытная энергия активации в этой области составляет менее 10 кДж/моль, что соответствует энергии активации процесса диффузии.

3. Переходная область — скорости диффузии и собственно химической реакции соразмерны между собой. В этих условиях $k \approx \beta$, опытная энергия активации более 10 кДж/моль и увеличивается при понижении температуры.

Опытная константа скорости всей гетерогенной реакции определяется по скорости образования продукта реакции B . Следует понимать, что при стационарном протекании гетерогенной реакции термин “диффузионная область” не означает, что действительная скорость реакции на реакционной поверхности больше скорости диффузии к этой поверхности. Обе эти скорости равны, но благодаря медленному притоку веществ к поверхности скорость химической реакции на поверхности принудительно становится равной скорости диффузии.

11.4. КАТАЛИЗ

11.4.1. Основные положения катализа.

Под **катализом** понимают процесс изменения скорости химической реакции под действием веществ, многократно взаимодействующих с молекулами исходных реагентов с образованием промежуточных продуктов и не расходуемых в реакциях. Эти вещества называют **катализаторами**. Катализаторы расходуются на промежуточных этапах реакции и полностью выделяются по завершении реакции в химически неизменном виде.

Явление катализа имеет огромное значение как в природе, так и в химической промышленности. Многие природные процессы протекают под воздействием природных биологических катализаторов — ферментов, зачастую во много раз превосходящих по активности синтетические неорганические катализаторы. В промышленности, подбирая катализаторы, можно проводить химические процессы в желаемом направлении и с необходимой скоростью. Большое промышленное значение имеют газовые реакции на твердых катализаторах, например, такие как синтез аммиака из водорода и азота на железных катализаторах, содержащих добавки оксидов некоторых металлов.

Существует **положительный** (скорость реакции увеличивается) и **отрицательный** (скорость реакции уменьшается) катализ. Частным случаем положительного катализа является **автокатализ**, при котором свойствами катализатора обладает один или несколько продуктов реакции. Различают **гомогенный** и **гетерогенный** катализ. При гомогенном катализе все реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном — катализатор составляет отдельную, обычно твердую, фазу.

Основные положения катализа:

- 1). Катализатор активно образует промежуточные соединения либо с одним из участников реакции, либо со всеми реагентами.
- 2). Катализатор в ходе реакции не изменяется химически, но может изменять свое физическое состояние (явления спекания, разрыхления катализаторов и т. д.).

3).Участие катализатора не отражается на стехиометрии реакции, однако ничтожно малое количество катализатора может значительно увеличить скорость реакции. Например, для большинства гомогенных каталитических реакций зависимость константы скорости от концентрации катализатора описывается уравнением

$$k_2 = k_1 + aC_{\text{кат}}, \quad (11.19)$$

где k_1 — константа скорости некаталитической реакции, k_2 — константа скорости в присутствии катализатора, a — опытный коэффициент пропорциональности, $C_{\text{кат.}}$ — концентрация катализатора.

4).В системах из веществ, которые могут реагировать с образованием различных продуктов, введение катализатора часто способствует протеканию преимущественно или даже исключительно только одной из возможных реакций. Эта способность катализатора ускорять только одну из нескольких возможных реакций, носит название *избирательного*, или *селективного*, действия. Избирательность катализаторов имеет большое значение при промышленном осуществлении каталитических процессов.

5).При положительном катализе катализатор уменьшает энергию активации реакции и изменяет стерический фактор P . Это связано с тем, что энергии активации образования промежуточных комплексов катализатора с исходными реагентами и образования из них продуктов реакции обычно значительно ниже энергии активации некаталитической реакции.

На рис.10 представлено изменение энергии системы в каталитической и некаталитической (бимолекулярной) реакции $A + B \rightarrow C$.

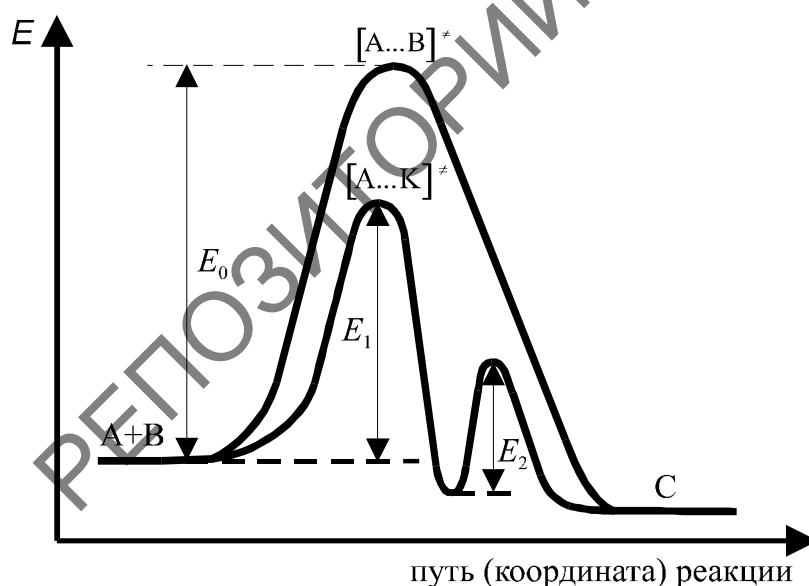
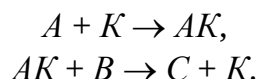


Рис. 10. Изменение потенциальной энергии в каталитической и некаталитической реакциях.

В присутствии катализатора (K) эта бимолекулярная реакция протекает в две стадии с образованием промежуточного комплекса AK :



Обе стадии каталитической реакции требуют затраты энергии активации E_1 и E_2 , однако каждая из этих энергий меньше энергии активации некаталитической реакции. Если считать, что изменение стерического фактора реакции под действием катализатора незначительно, то влияние понижения энергии активации на скорость реакции можно оценить по следующему уравнению:

$$\frac{w^*}{w} = \frac{\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{E - E^*}{RT}\right), \quad (11.20)$$

где w^* и w — скорости каталитической и некаталитической реакции, соответственно; E^* и E — соответствующие энергии активации. Так, при понижении энергии активации на 10 кДж/моль при 300 К скорость реакции увеличивается в 55 раз.

6). Катализатор в обратимой реакции не смещает равновесия, а в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакцию. В присутствии катализатора состояние равновесия достигается намного быстрее, однако он не влияет на величину константы равновесия реакции и не может увеличить выход продуктов реакции при заданных условиях. Так, для обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons C$ константа равновесия равна

$$K_C = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{w_1}{w_2} = \text{const} \quad (11.21)$$

и является постоянной величиной при заданной температуре (концентрации веществ равновесные, w_1 и w_2 — скорости прямой и обратной реакций).

7). Катализаторы могут быть чувствительны к наличию в системе некоторых веществ, не участвующих в реакции. Причем возможны два случая: в первом эти вещества увеличивают активность катализатора (тогда их называют *проторами*), во втором — уменьшают или вообще прекращают его действие (*ингибиторы, каталитические яды*).

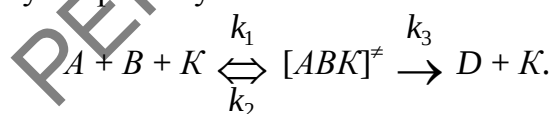
11.4.2. Гомогенный катализ.

Каталитическим действием в гомогенной жидкой или газообразной фазе могут обладать нейтральные молекулы, положительные или отрицательные ионы, координационные комплексы и высокомолекулярные соединения (например, ферменты). Рассмотрим бимолекулярную реакцию



В отсутствие катализатора эта реакция протекает через образование переходного комплекса $[A...B]^\ddagger$ с последующим его превращением в вещество D . При введении катализатора (K) в систему возможны два случая:

1). Катализатор образует промежуточный комплекс с обоими исходными реагентами:

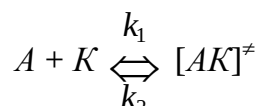


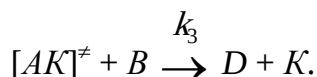
При этом, если выполняется условие $k_1 \ll k_2 < k_3$, то промежуточный комплекс $[ABK]^\ddagger$ носит название *комплекса Аррениуса* и концентрация его мала (образующийся комплекс быстро либо распадается на исходные вещества, либо превращается в продукт реакции с выделением катализатора). Поскольку лимитирующей стадией реакции в данном случае является первая (образование комплекса), то в общем случае скорость реакции описывается следующим уравнением

$$w = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_K = k' \cdot C_A \cdot C_B, \quad (11.22)$$

где C_A , C_B и C_K — концентрации A , B и катализатора, $k' = k_1 \cdot C_K$ — опытная константа скорости реакции (при условии, что $C_K = \text{const}$).

2). Катализатор образует промежуточный комплекс только с одним из реагентов, при взаимодействии промежуточного комплекса с другим реагентом образуется продукт и выделяется катализатор:





При этом, если выполняется условие $k_1 \approx k_2 > k_3$, то промежуточный комплекс $[AK]^*$ носит название *комплекса Вант-Гоффа*. Для первой обратимой стадии образования комплекса в состоянии равновесия можно записать:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C'_{AK}}{C'_A \cdot (C_K - C'_{AK})}, \quad (11.23)$$

$$k_1 \cdot C'_A \cdot (C_K - C'_{AK}) = k_2 \cdot C'_{AK}, \quad (11.24)$$

$$C'_{AK} = \frac{k_1 \cdot C'_A \cdot C_K}{k_2 + k_1 \cdot C'_A}, \quad (11.25)$$

где C'_{AK} и C'_A — равновесные концентрации промежуточного комплекса и реагента A , C_K — общая концентрация катализатора (разность $C_K - C'_{AK}$ соответствует концентрации не вступившего в реакцию катализатора). Поскольку самой медленной, т.е. лимитирующей, стадией данной каталитической реакции является вторая, то скорость всей реакции (скорость образования вещества D) равна:

$$w = w_3 = k_3 \cdot C'_{AK} \cdot C_B = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C'_A \cdot C_K}{k_2 + k_1 \cdot C'_A}. \quad (11.26)$$

Рассмотрим два предельных случая:

а) Если $C'_A \cdot k_1 \ll k_2$, то

$$w = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C'_A \cdot C_K}{k_2} = \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_K}{k_2} \right) \cdot C_B \cdot C'_A = k' \cdot C_B \cdot C'_A,$$

где k' — опытная константа скорости реакции (при условии, что $C_K = \text{const}$). Следовательно, реакция будет протекать по уравнению реакции второго порядка.

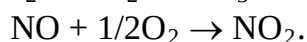
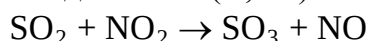
б) Если $C'_A \cdot k_1 \gg k_2$, то

$$w = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_B \cdot C'_A \cdot C_K}{k_1 \cdot C'_A} = (k_3 \cdot C_K) \cdot C_B = k' \cdot C_B$$

Реакция будет протекать по уравнению первого порядка и зависеть только от концентрации вещества B .

Примером гомогенного катализа в жидкой фазе является кислотно-основной катализ в растворах, протекающий в общем случае под действием различных пар частиц кислота–основание, при этом роль основания очень часто играет растворитель (например, щелочной гидролиз сложных эфиров).

Примером гомогенного катализа в газовой фазе, использующегося в химической промышленности, может служить процесс окисления оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 под действием оксидов азота (II, IV):



Суммарная реакция $SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$.

11.4.3. Гетерогенный катализ.

Гетерогенный катализ имеет исключительно большое значение в современной химической промышленности, по некоторым оценкам до 70% химических продуктов производится с использованием гетерогенно-каталитических процессов. В качестве

примеров можно привести синтез серной кислоты, основанный на каталитическом окислении оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 на платиново-ванадиевых катализаторах (Pt , V_2O_5); синтез аммиака из водорода и азота на железных катализаторах, промотированных оксидами калия, алюминия и других металлов; окисления аммиака в оксиды азота на платиновых катализаторах (используется в производстве азотной кислоты).

Так как при гетерогенном катализе катализатор представляет собой отдельную фазу и каталитические процессы происходят на его поверхности (границе раздела фаз), то огромную роль в протекании гетерогенно-каталитических реакций играют процессы массопереноса, т. е. для них характерны все те особенности, которые рассматривались при изучении гетерогенных химических реакций. Однако в настоящее время считается твердо установленным, что каталитическое действие твердых веществ происходит через стадию химического взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью катализатора или отдельными ее участками, получившими название активных центров. Адсорбированные молекулы подвергаются превращению или сами по себе или же в результате взаимодействия с другими, также адсорбированными молекулами. В некоторых случаях каталитическая реакция может происходить в результате соударений молекул из газовой фазы с адсорбированными на поверхности катализатора молекулами.

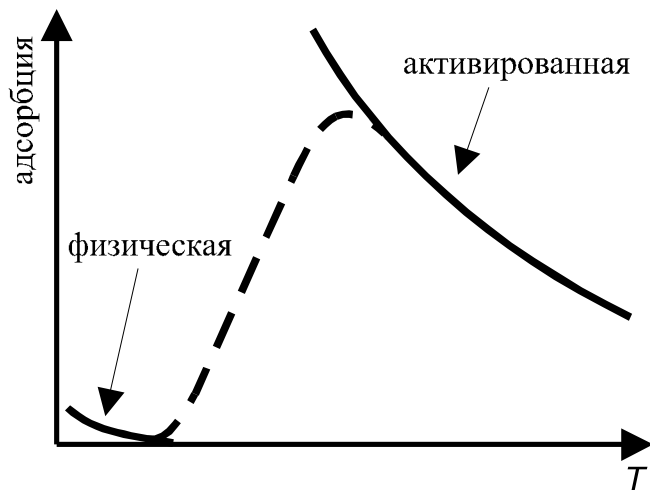
Скорости процессов адсорбции (под адсорбцией понимают процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме) различных веществ на различных адсорбентах изменяются в широких пределах. В общем случае различают:

- 1) *физическую адсорбцию*, обусловленную силами межмолекулярного взаимодействия, возникающими между молекулами или атомами на поверхности твердой фазы и молекулами веществ;
- 2) *химическую адсорбцию* (или *хемосорбцию*), обусловленную силами, близкими к химическим, т.е. хемосорбция завершается актом химического взаимодействия адсорбируемой молекулы с поверхностью твердой фазы.

*При физической адсорбции количество адсорбируемого вещества при постоянном давлении уменьшается с повышением температуры. Скорость же физической адсорбции мало зависит от температуры, так как в основном определяется скоростью диффузии. При хемосорбции количество адсорбированного вещества также уменьшается с ростом температуры, однако обычно количество хемосорбированного вещества больше, чем количество физически адсорбированного вещества, а скорость процесса существенно зависит от температуры (растет по экспоненте с повышением температуры) и характеризуется определенной и значительной (от 40 до 90 кДж/моль) энергией активации. Химическая адсорбция такого типа получила название *активированной*.*

Очень часто для одного и того же вещества, но в различных интервалах температур, можно наблюдать оба типа адсорбции (рис. 11). При низких температурах наблюдается физическая, при высоких — химическая (активированная) адсорбция. Оба эти процесса разделены промежуточной областью, которая характеризуется увеличением количества адсорбированного вещества с повышением температуры, однако из-за малой скорости адсорбции равновесие в этой области практически не устанавливается.

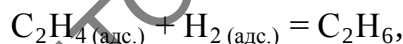
Рис. 11. Изобара адсорбции вещества.



В общем случае гетерогенно-каталитические процессы можно условно разбить на следующие стадии:

1. диффузия исходных веществ к поверхности катализатора,
2. адсорбция молекул исходных веществ на активных центрах катализатора,
3. собственно химическая реакция между адсорбированными молекулами,
4. десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора,
5. отвод продуктов реакции вглубь раствора.

Поскольку гетерогенно-каталитические реакции происходят между адсорбированными молекулами, то в уравнение скорости таких реакций входят поверхностные концентрации реагирующих веществ. Так, например, гидрирование этилена на медном катализаторе происходит между адсорбированными молекулами этилена и водорода:



а скорость этой реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций:

$$w = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4(\text{адс.})] \cdot [\text{H}_2(\text{адс.})].$$

11.4.4. Активные центры на поверхности катализатора.

В настоящее время считается доказанным, что лишь небольшая часть поверхности катализатора участвует в каталитическом процессе. Те участки поверхности, которым присуща каталитическая активность, получили название активных центров. Существование активных центров следует прежде всего из явления отравления катализаторов — при проведении каталитической реакции исходные вещества должны быть тщательно очищены от примесей некоторых веществ (каталитических ядов), способных адсорбироваться на поверхности катализатора и резко снижать его активность. Опыты показывают, что количество этих веществ, достаточное для покрытия всего 10-15% поверхности катализатора, может снижать его каталитическую активность более чем на 70%. Другим фактом, свидетельствующем от неоднородности поверхности катализатора, является изменение теплоты адсорбции газа на поверхности в зависимости от величины ее заполнения. Как правило, первые порции газа адсорбируются с выделением большей теплоты, чем последующие.

Вопрос о природе активных центров составляет предмет теории каталитического действия твердых веществ. Исторически первой была теория Х. Тэйлора, согласно которой каталитически активные центры представляют атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью катализатора. Более детальное рассмотрение природы активных центров дано в мультиплетной теории А.А. Баландина (слово “мультиплетный” может быть

переведено как составной, сложный) и в теории каталитически активных ансамблей Н.И. Кобозева.

По мультиплетной теории молекулы реагирующих веществ образуют химические связи с несколькими атомами катализатора, входящими в активный центр. В простейшем случае в активный центр входят два атома, образующие “дублет”. В данной теории предполагается, что атомы дублета или другого мультиплета составляют осколок кристаллической решетки металла, катализирующего реакцию. Это важная конкретизация строения активного центра, так как она позволяет установить взаимное расположение атомов металла в мультиплете и расстояния между ними.

В отличие от мультиплетной теории теория каталитически активных ансамблей предусматривает возможность существования активных центров из атомов, не входящих в кристаллическую решетку. Она допускает также существование активных центров всего из одного атома металла. Характерной чертой данной теории является предположение о том, что атомы активных центров образуют “аморфную” фазу на поверхности носителя или на поверхности кристаллических граней самого металла.

ЛЕКЦИЯ 12.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ.

12.1 Граница раздела фаз. Поверхностное натяжение.

Поверхностная энергия.

Ранее при изучении фазовых равновесий не рассматривались свойства поверхностей, поскольку их вкладом в общие свойства рассмотренных систем можно было пренебречь. При изучении же систем с развитой поверхностью раздела фаз, таких как дисперсные системы, рассмотрение поверхностных свойств является основной задачей.

Поверхностные явления обусловлены различием физико-химических свойств и строения контактирующих фаз. Рассмотрим поверхностные явления на примере границы раздела жидкость – газ, например, вода – воздух.

Молекулы в поверхностном слое находятся в двумерном или «некомпенсированном» состоянии в отличие от трехмерного или компенсированного состояния молекул в объеме. В объеме на каждую молекулу действуют одинаковые по величине силы взаимного притяжения со стороны соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. Молекулы поверхности испытывают притяжение со стороны находящихся под ними объемных молекул, однако это притяжение в целом не компенсируется притяжением их к молекулам газовой среды из-за низкой плотности воздуха и гидрофобности его молекул. Поэтому для поверхностных молекул равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Поверхностные молекулы стремятся уйти с границы раздела фаз в объем.

Сила притяжения, отнесенная к единице длины поверхности и направленная перпендикулярно поверхности, называется *внутренним давлением*.

Оно определяется силой сцепления молекул (силой когезии – силой сцепления однородных молекул, атомов, ионов). Внутреннее давление втягивает молекулы, расположенные на поверхности жидкости, внутрь и тем самым стремится уменьшить поверхность до минимальной при данных условиях.

Сила, действующая на единицу длины границы раздела фаз и обуславливающая сокращение поверхности жидкости называется *поверхностным натяжением* (σ). Эта сила направлена тангенциально к поверхности жидкости.

Единицы измерения этой величины: в СИ – Дж/м², Н/м или в СГС – эрг/м², дин/см.

Для увеличения поверхности жидкости необходимо затратить работу по преодолению сил внутреннего давления. Если $p, T = \text{const}$, то такой процесс приводит к увеличению поверхностной энергии Гиббса:

$$dS \cdot \sigma = dG, \quad (3)$$

Поверхностное натяжение – это мера избытка свободной поверхностной энергии, затраченной на образование единицы поверхности (энергетическое определение поверхностного натяжения)

Поверхностный слой вследствие некомпенсированности молекулярных сил имеет избыточную свободную энергию по сравнению с объемом. Под влиянием поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, имеющего наименьшую площадь поверхности, ограничивающую данный объем. Поверхностная энергия такой системы, соответственно, будет минимальной, что и приводит к самопроизвольному протеканию указанного процесса.

Поверхностное натяжение является основной величиной, характеризующей поверхности жидкостей. Оно зависит от температуры (с увеличением температуры σ понижается почти по линейному закону), природы жидких веществ, диэлектрической проницаемости веществ, величины диполя и поляризуемости молекул. Поверхностное натяжение растворов всегда отлично от поверхностного натяжения чистого растворителя.

Выше было рассмотрено поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Для этих систем вследствие большей разреженности газа взаимодействием между молекулами жидкости и газа можно пренебречь. При рассмотрении же поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость взаимодействие разнородных молекул необходимо учитывать. Наличие над слоем первой жидкости слоя другой, не смешивающейся с ней жидкости, приводит к понижению межфазного поверхностного натяжения из-за того, что молекулы второй жидкости притягивают к себе молекулы первой и таким образом уменьшают действие некомпенсированных сил на поверхности первой жидкости.

Понижение межфазного поверхностного натяжения, очевидно, тем значительнее, чем меньше различие в полярностях обеих жидкостей. Жидкости, близкие по полярности, смешиваются друг с другом неограниченно, поэтому поверхностное натяжение между ними должно равняться нулю. Если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то как показал Г.Н. Антонов, поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость приближенно равно разности между поверхностным натяжением взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом.

Чистые индивидуальные жидкости характеризуются постоянной величиной поверхностного натяжения при данной температуре, так как они имеют одинаковый химический состав как в объеме, так и в поверхностном слое. Поверхностное натяжение твердых тел является усредненной величиной, поскольку в зависимости от плотности заполнения граней кристалла атомами или ионами (в зависимости от интенсивности действия молекулярных сил) различным граням кристалла обычно соответствует различное поверхностное натяжение.

12.2 Явления смачивания и растекания, краевого угла.

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердыми или жидкими телами при наличии одновременного контакта с воздухом.

Явления смачивания и растекания определяются поверхностным натяжением и интенсивностью взаимодействия молекул (частиц) различных веществ.

Различают *иммерсионное смачивание*, когда твердое тело полностью погружено в жидкость, и *контактное смачивание*, при котором одна фаза (твердая) имеет границы раздела с двумя другими фазами (жидкость, газ).

В последнем случае *смачиванием* называют процесс, при котором в системе из трех соприкасающихся фаз происходит уменьшение свободной энергии.

Рассмотрим явления смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собою, то жидкость растекается по поверхности или, как говорят, смачивает ее. Растекание может происходить до тех пор, пока жидкость не покроет всю поверхность твердого тела. Такой случай называется *полным смачиванием* и наблюдается, например, при нанесении капли воды на поверхность чистого стекла. Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекания не происходит. Это наблюдается, например, при нанесении капли ртути на неметаллическую поверхность.

В зависимости от соотношения интенсивности молекулярных сил, действующих между молекулами жидкости и между молекулами жидкости и твердого тела, возможны переходные случаи неполного смачивания.

Поверхность капли жидкости образует с поверхностью твердого тела определенный угол, называемый *краевым углом* (Θ).

Краевой угол или косинус этого угла является количественной мерой смачивания. Он определяется как угол между твердой поверхностью и касательной к точке соприкосновения трех фаз. Если $\Theta > 90^\circ$, то жидкость не смачивает поверхность твердого тела. Если $\Theta < 90^\circ$ – жидкость смачивает поверхность. Полного несмачивания ($\Theta = 180^\circ$) практически никогда не наблюдается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. Различные случаи неполного смачивания представлены на рис. 1.

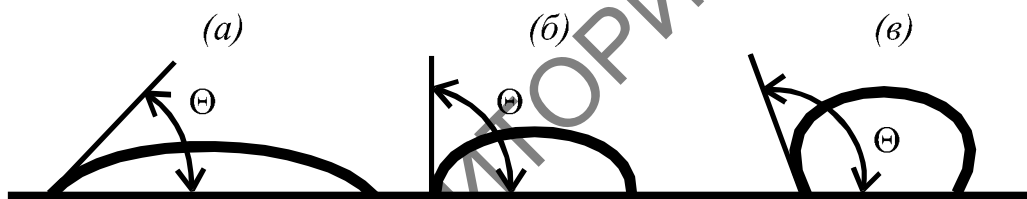


Рис.1. Различные случаи неполного смачивания.

$a — \Theta < 90$, $б — \Theta = 90$, $в — \Theta > 90$.

Для получения количественной связи рассмотрим состояние равновесия в трехфазной системе твердое тело – капля жидкости – газ (рис.2).

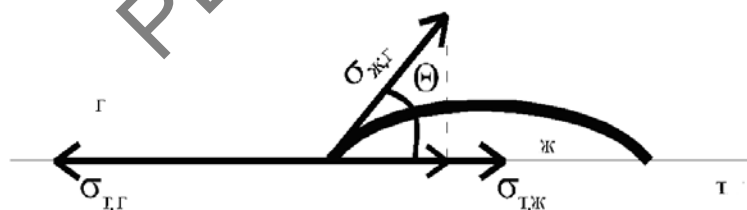


Рис. 2. Схема для вывода условий смачивания поверхности каплей жидкости.

Если рассматривать поверхностное натяжение как силу, действующую на единицу длины периметра капли, то условие равновесия сил можно выразить как

$$\sigma_{Т,Г} = \sigma_{Т,Ж} + \sigma_{Ж,Г} \cdot \cos \Theta, \quad (4)$$

или

$$\cos \Theta = \frac{(\sigma_{Т,Г} - \sigma_{Т,Ж})}{\sigma_{Ж}}. \quad (5)$$

Уравнение (6), определяющее условия смачивания поверхности каплей жидкости, называют *уравнением Юнга*. Величина $\cos \Theta$ характеризует способность жидкости

смачивать поверхность и называется *смачиванием*. Жидкость смачивает твердую поверхность ($\cos\Theta > 0$), если $\sigma_{т,г} > \sigma_{т,ж}$. Величина краевого угла зависит также от величины $\sigma_{ж,г}$. Чем оно меньше, тем больше $\cos \Theta$ и меньше угол Θ .

Исходя из общего условия минимальной поверхностной энергии при равновесии соприкасающихся фаз, за меру смачивания тела жидкостью можно принять убыль свободной поверхностной энергии при образовании межфазной поверхности между жидкостью и твердым телом. Отсюда следует, что из двух жидкостей лучше смачивает данную поверхность та, при растекании которой поверхностная энергия системы уменьшается на большую величину.

Рассмотрим явление *избирательного смачивания*, которое было впервые исследовано П.А. Ребиндером. Пусть поверхность твердого тела находится в соприкосновении с полярной водой и каким – нибудь неполярным углеводородом. Если вода избирательно смачивает эту поверхность, то такая поверхность называется *гидрофильной*. Избирательное смачивание водой наблюдается, когда разность полярностей молекул между водой и твердым веществом меньше, чем между неполярным углеводородом и твердым веществом. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильно выраженным межмолекулярным взаимодействием, например кварц, малахит, стекло, гипс, силикаты, карбонаты и др.

Если же твердое тело лучше смачивается неполярным углеводородом, то поверхность такого твердого тела называют *гидрофобной*. Избирательное смачивание неполярным углеводородом наблюдается тогда, когда разность полярностей молекул между углеводородом и твердым веществом меньше, чем между водой и этим веществом. К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды, тальк, графит, сера. При краевом угле, равном 90° , очевидно, будет наблюдаться промежуточный случай, когда избирательное смачивание отсутствует.

На явлении избирательного смачивания водой основана *флотация* – метод обогащения и разделения руд путем обработки их в тонко измельченном состоянии водой, содержащей масла и пенообразователи.

Если все минералы разместить в ряд соответственно возрастанию их твердости, то этот ряд, как указал П.А. Ребиндер, совпадает с рядом тех же минералов, расположенных по величине их избирательного смачивания водой. Минералы высокой твердости – кварц, корунд, алмаз – обладают очень высокой гидрофильностью.

Рассмотрим процесс растекания жидкости по поверхности другой жидкости. При нанесении на поверхность воды капли нерастворимой в ней жидкости (масла) в одних случаях происходит растекание капли, в других оно отсутствует. Это зависит от соотношения поверхностных натяжений на трех поверхностях раздела: вода – воздух ($\sigma_{в,г}$), вода – масло (любая органическая жидкость) ($\sigma_{в,м}$) и масло – воздух ($\sigma_{м,г}$). В системе самопроизвольно будет идти тот процесс, который приведет к минимуму поверхностной энергии Гиббса. Если $\sigma_{в,г} < (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г})$, то растекания не произойдет и капля под действием сил поверхностного натяжения и силы тяжести примет округлую форму. Если же $\sigma_{в,г} > (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г})$, то капля растекается по поверхности воды и принимает форму линзы. Мерой растекания служит *коэффициент растекания*

$$f = \sigma_{в,г} - (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г}). \quad (6)$$

Изменение удельной поверхностной энергии Гиббса ΔG^S при растекании равно

$$\Delta G^S = (\sigma_{в,м} + \sigma_{м,г}) - \sigma_{в,г}.$$

Итак, если $f > 0$, то $\Delta G^S < 0$ и капля растекается по поверхности жидкости, если $f < 0$, то $\Delta G^S > 0$ и растекание отсутствует.

12.3. Адсорбция. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Уравнение адсорбции Гиббса.

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями носят общее название *сорбции*.

Различают три основных вида сорбционных процессов: адсорбцию, абсорбцию, капиллярную конденсацию.

Абсорбцией называют поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости.

Капиллярная конденсация представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого сорбента.

Если образующаяся жидкость хорошо смачивает стенки капилляров, т. е. поверхность твердого вещества, то в капиллярах образуется вогнутые мениски в результате слияния жидких адсорбционных слоев, возникающих на стенках капилляров. Над вогнутым мениском давление насыщенного пара понижено по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью при одной и той же температуре. Это явление приводит к тому, что в капиллярах пар начинает конденсироваться при более низком давлении, в то время как над плоской поверхностью конденсация еще не происходит.

Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности раздела фаз.

Адсорбируемое вещество называется *адсорбатом*, а адсорбирующее – *адсорбентом*.

Наиболее применяемые адсорбенты – капиллярно-пористые тела, такие как цеолиты, активированные угли, силикагели, глины, торф.

Движущей силой адсорбции является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз.

В зависимости от природы сил между адсорбентом и адсорбатом различают химическую и физическую адсорбцию. При химической адсорбции или хемосорбции образуются химические связи, а физическая адсорбция вызвана лишь ван-дер-ваальсовым взаимодействием. При повышении температуры физическая адсорбция понижается, так как при этом усиливается движение молекул в адсорбционном слое, нарушается ориентация адсорбированных молекул и усиливается десорбция. Нагревание повышает энергию адсорбирующихся молекул и соответственно усиливает химическую адсорбцию.

Рассмотрим системы жидкость-газ; жидкость-жидкость.

Для характеристики адсорбции используют *полную* (абсолютную) *адсорбцию* A , которую выражают через количество вещества, адсорбированного единицей поверхности или массы адсорбента (моль/см², г/см², моль/г, г/г), и *удельную* (избыточную) или *гиббсовскую адсорбцию* Γ , которая характеризует избыток адсорбированного компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади раздела фаз $\left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2}; \frac{\text{кг}}{\text{м}^2}\right)$.

Изотермой адсорбции называется зависимость величины адсорбции от равновесного давления или концентрации адсорбата при постоянной температуре

$$\Gamma = f(P) \text{ или } \Gamma = f(C)$$

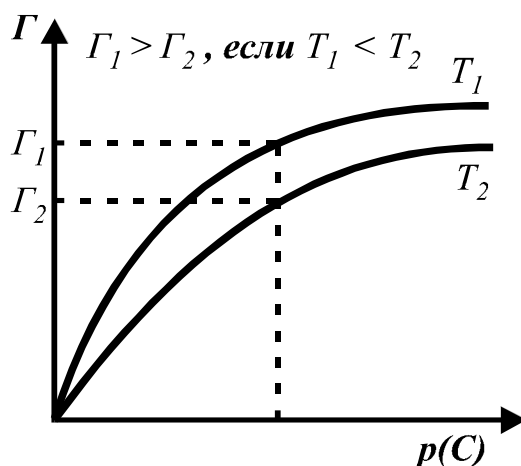


Рис. 3. Зависимость адсорбции Γ от равновесного давления (концентрации) и при различных температурах.

Следует отметить, что гиббсовская адсорбция Γ бывает положительной и отрицательной.

В случае, если концентрация адсорбата в поверхностном слое больше его концентрации в объеме, то *адсорбция положительна*, а при концентрации адсорбата в поверхностном слое меньшей, чем концентрация в объеме, *адсорбция отрицательна*.

Прямых методов определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое пока не существует однако здесь можно точно измерить поверхностное натяжение. Поэтому очень важным в теории адсорбции является *уравнение Гиббса*, связывающее адсорбцию Γ растворенного вещества с изменением поверхностного натяжения раствора:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu;$$

$d\mu$ – бесконечно малое изменение хим. потенциала адсорбируемого вещества.

$$\mu = \mu^o + RT \ln a$$

$$d\mu = RT d \ln a = RT \frac{da}{a}$$

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}$$

При небольших значениях концентрации $a \approx c$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T, \quad (8)$$

где C – равновесная концентрация вещества в растворе.

Область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, для которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т. е. системами жидкость – газ и жидкость – жидкость.

Из уравнения Гиббса следует, что адсорбцию растворенного вещества можно определить по понижению поверхностного натяжения жидкости с ростом концентрации этого вещества в растворе.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются поверхностно – активными (ПАВ), для них $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T < 0$, т. е. поверхностное

натяжение раствора по мере прибавления ПАВ уменьшается и, следовательно, адсорбция будет больше нуля. Это означает, что концентрация ПАВ в поверхностном слое больше,

чем в объемной фазе. К ПАВ относятся органические соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных и неполярных групп. Полярная группа, имеет сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают такие атомные группировки, как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и др. Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал.

Молекулы, в которых имеются гидрофильная и гидрофобная группировки называют *дифильными*.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются *поверхностно-инактивными* (ПИВ).

т.е. поверхностное натяжение раствора по мере прибавления ПИВ увеличивается и, следовательно, адсорбция будет меньше нуля. Это означает, что такие вещества стремятся накапливаться в объемной фазе, а не на поверхности.

Если $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_T = 0$, то адсорбция будет равна нулю, т. е. концентрации растворенного вещества на поверхности и в объеме равны.

Величина $-(\partial \sigma / \partial C)_{T,p}$ называется *поверхностной активностью* вещества.

Она обозначается через G (в честь Гиббса).

$$G = -\frac{\partial \sigma}{\partial C}$$

Поверхностная активность – это мера способности вещества понижать поверхностное натяжение.

Для органических предельных спиртов и кислот в гомологических рядах соблюдается правило Дюкло – Траубе: увеличение цепи на одну CH_2 -группу увеличивает поверхностную активность гомолога в 3 – 3,5 раза в водном растворе.

Таким образом, для двух соседних гомологов можно записать

$$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n} = 3 \div 3,5. \quad (9)$$

Величину β называют *коэффициентом Траубе*.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов ПАВ хорошо описывается эмпирическим уравнением *Шишковского*

$$\sigma_0 - \sigma = b \cdot \ln(1 + aC), \quad (10)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды, C – концентрация ПАВ, b и a – эмпирические постоянные, σ – поверхностное натяжение раствора.

Для газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов адсорбция часто выражается эмпирическим уравнением *Фрейндлиха*:

$$A \approx \Gamma = k C^{1/n}, \quad (11)$$

где C – равновесная концентрация, k и n – эмпирические константы.

ЛЕКЦИЯ 13

Теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции газов и паров твердой поверхностью. Особенности адсорбции ионов на твердых поверхностях. Образование двойного электрического слоя. Методы получения и очистки коллоидных систем. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем.

13.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

В 1915 году И. Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо для широкого интервала концентраций и для границ раздела ж–г, ж–ж, т–г, т–ж.

Теория Ленгмюра базируется на следующих положениях:

- 1). Основное положение теории Ленгмюра: поверхность адсорбента ограничена. Адсорбция вещества происходит не на всей поверхности, а только на активных центрах. Такими центрами могут служить отдельные атомы или группы атомов, выступающих над поверхностью адсорбента.
- 2). Каждый активный центр удерживает только одну молекулу.
- 3). Когда все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем толщиной в одну молекулу (мономолекулярный слой), наступает адсорбционное равновесие и дальнейшее увеличение адсорбции невозможно.
- 4). Процесс адсорбции имеет динамический характер. При равновесии скорость адсорбции и десорбции одинакова. Адсорбированные молекулы остаются некоторое время связанными с активными центрами, а затем покидают поверхность (десорбируются) и их место занимают другие молекулы. Время пребывания молекулы на активном центре зависит от температуры.
- 5). Адсорбированные на активных центрах молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad (1)$$

где A и A_{∞} - соответственно величина адсорбции газа или пара при данном и предельном заполнении монослоя; K – константа адсорбционного равновесия $K = \frac{k_{\text{адс.}}}{k_{\text{дес.}}}$, p – равновесное давление газа или пара.

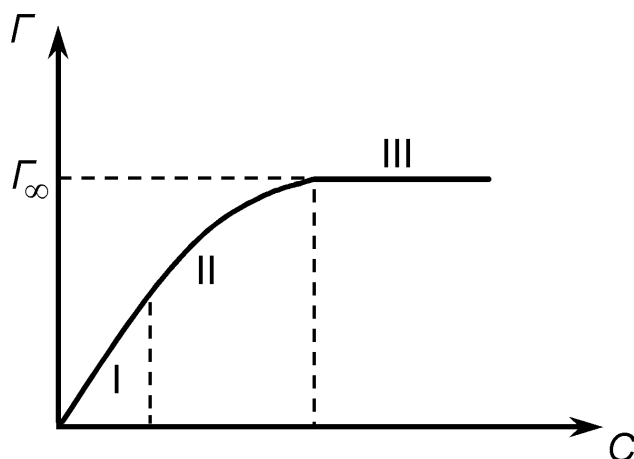
Это уравнение характеризует интенсивность взаимодействия адсорбента и адсорбата.

Для адсорбции веществ из растворов справедливо уравнение

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (2)$$

где Γ – Гиббсовская адсорбция при концентрации C ; Γ_{∞} – максимальная или предельная адсорбция, соответствующая образованию монослоя, C – равновесная концентрация вещества в растворе.

Зависимость величины адсорбции от концентрации представлена на следующем рисунке



Для экспериментальной проверки применимости уравнения Ленгмюра и нахождения постоянных Γ_{∞} и K , уравнение Ленгмюра преобразовывают следующим образом. Делим единицу на левую и правую части уравнений (1), (2), получим:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}, \quad (3)$$

В координатах $C/\Gamma — C$ получаем прямую, и из графика находим величины Γ_{∞} и K (рис. 1). Зная опытное значение Γ_{∞} , можно рассчитать площадь поперечного сечения молекулы и ее длину.

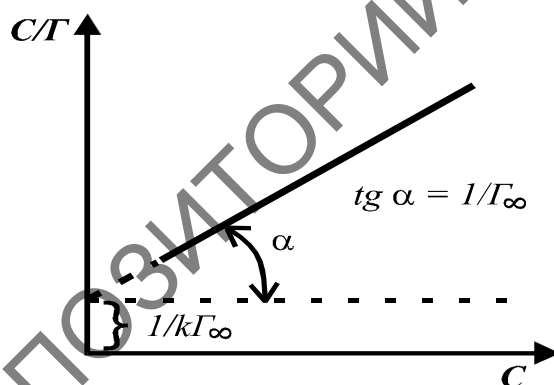


Рис. 1. Графическое определение постоянных Γ_{∞} и K в уравнении Ленгмюра.

13.2 Полимолекулярная адсорбция газов на твердой поверхности. Теория Поляни и БЭТ.

Часто процесс адсорбции не заканчивается образованием лишь одного слоя молекул адсорбата на поверхности адсорбента. Поверх первого слоя адсорбированных молекул происходит образование второго адсорбционного слоя, третьего и т. д. Такой процесс называют полимолекулярной адсорбцией.

Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривалась в потенциальной теории М. Поляни. Основное положение теории адсорбции Поляни заключается в том, что на поверхности адсорбента нет активных центров, а допускается существование вблизи поверхности непрерывного поля адсорбционных сил, действующих на расстоянии, значительно превышающем диаметр молекул адсорбата. По мере удаления от поверхности действие этих сил уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю.

Таким образом, в зоне определенной толщины создается адсорбционный объем, который заполняется адсорбируемыми молекулами. Каждой точке поля соответствует

определенное значение адсорбционного потенциала, который выражает интенсивность сил притяжения. По природе адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы газа, попадая в адсорбционное поле, притягиваются поверхностью адсорбента. В теории допускается, что практически все адсорбированное вещество находится в конденсированном состоянии.

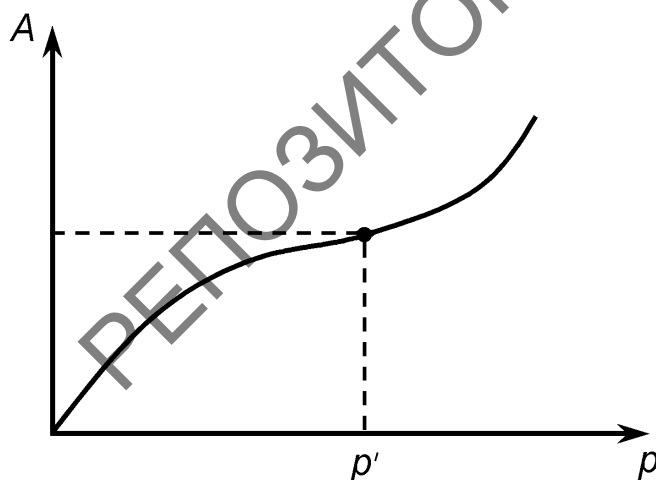
Теория Поляни не дала математического выражения изотермы адсорбции, однако ее представления положены в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбата.

С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции (теорию БЭТ), в которой описание процессов адсорбции увязывается с представлениями и методами статистической физики. Используя ряд положений теории Ленгмюра, они сделали дополнительное допущение об образовании на поверхности адсорбента последовательных комплексов между адсорбционным центром и одной, двумя, тремя и т.д. молекулами газа. Адсорбция рассматривается как ряд последовательных квазихимических реакций со своими константами равновесия. На активных центрах поверхности адсорбента могут образоваться конденсированные полимолекулярные слои. Авторы теории на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко применяется для определения удельной поверхности адсорбентов и их теплоты адсорбции.

$$S_{\text{уд.}} = A_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Изотерма полимолекулярной адсорбции имеет вид:



Старение и стабилизация полимеров

Сразу же после синтеза и далее в процессе эксплуатации полимеры начинают разрушаться или «стареть» под действием самых разных внешних воздействий. К их числу относятся:

1. Механические воздействия и деформации.
2. Термическое воздействие.
3. Действие различных по своей природе химических веществ (жидких и газообразных).
4. Действие излучений высокой энергии, включая солнечный свет.

На практике, как правило, при деструкции полимеров одновременно действует несколько видов воздействия.

Результатом таких воздействий может быть разрыв макромолекул и падение молекулярной массы, изменение химического строения макромолекул без изменения степени полимеризации и возникновение трехмерно-сшитых и разветвленных структур.

Практически во всех случаях такие неконтролируемые изменения приводят к ухудшению комплекса эксплуатационных свойств полимера и (или) возможности его переработки в изделия.

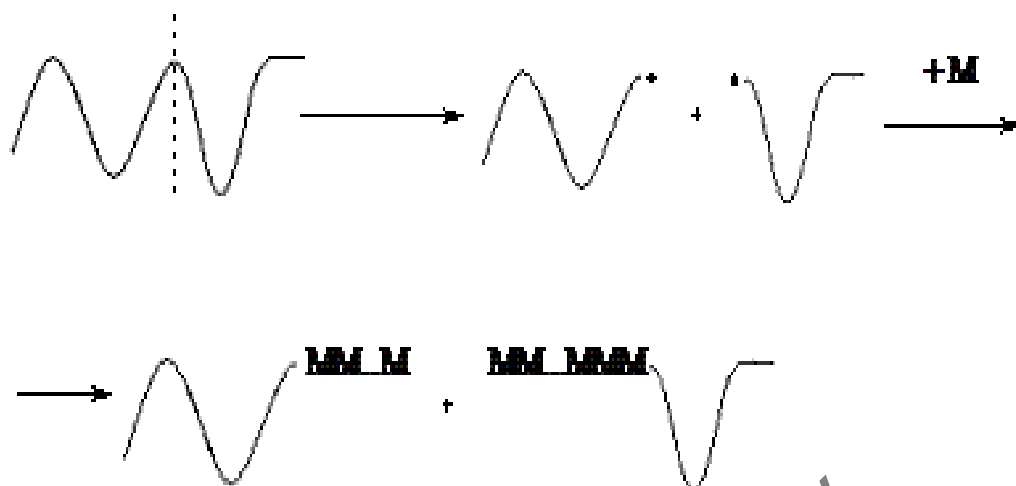
Защита полимеров от действия агрессивных факторов позволяет существенно продлить как время их жизни, так и ужесточить режим эксплуатации полимеров, что эквивалентно значительному уменьшению расхода полимерных материалов с соответствующими экономическими и экологическими последствиями.

Кратко рассмотрим особенности различных видов деструкции.

Механическая деструкция.

При разрушении и нагрузке полимеров происходят разрывы наиболее напряженных макромолекул с образованием, как правило, свободных радикалов. Последние могут обратно рекомбинировать при снятии нагрузки, либо могут вступать в другие химические реакции. Наиболее распространенный случай – это реакция с кислородом с образованием перекисных соединений (см. ниже). В

присутствии других мономеров будет происходить механо-химическая реакция образования блок-сополимеров.



При длительной механической нагрузке происходит процесс накопления повреждений с участием теплового движения (тепловых флуктуаций) с последующим разрушением материала. Зависимость долговечности материала, находящегося под нагрузкой, от напряжения и температуры выражается *уравнением Журкова*:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U_0 - \sigma^* \gamma}{kT} \right)$$

Где τ – долговечность, т. е. время от момента приложения силы до разрыва образца;

U_0 – энергия активации разрыва химической связи в полимере;

σ – приложенное напряжение;

γ – структурно-чувствительный коэффициент;

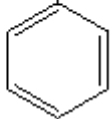
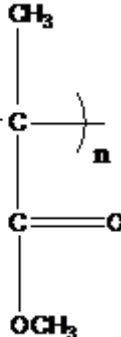
τ_0 – время тепловых колебаний.

Как видно из уравнения, с ростом приложенной нагрузки долговечность материала падает.

2. Тепловая деструкция (пиролиз).

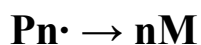
Скорость термической деструкции сильно зависит от химической структуры полимера.

Например

Полимер	T _{разл.} , °C
$\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_n\text{—}$	320
$\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH})_n\text{—}$ 	310
$\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH})_n\text{—}$ 	150
$\text{—}(\text{CH}_2\text{—C})_n\text{—}$ 	220
$\text{—}(\text{CF}_2\text{—CF}_2)_n\text{—}$	400

Видно, что термостойкость виниловых полимеров, построенных из С, Н, О, Cl, относительно невысока, но значительно возрастает при замене Н на F или при переходе к полиароматическим структурам.

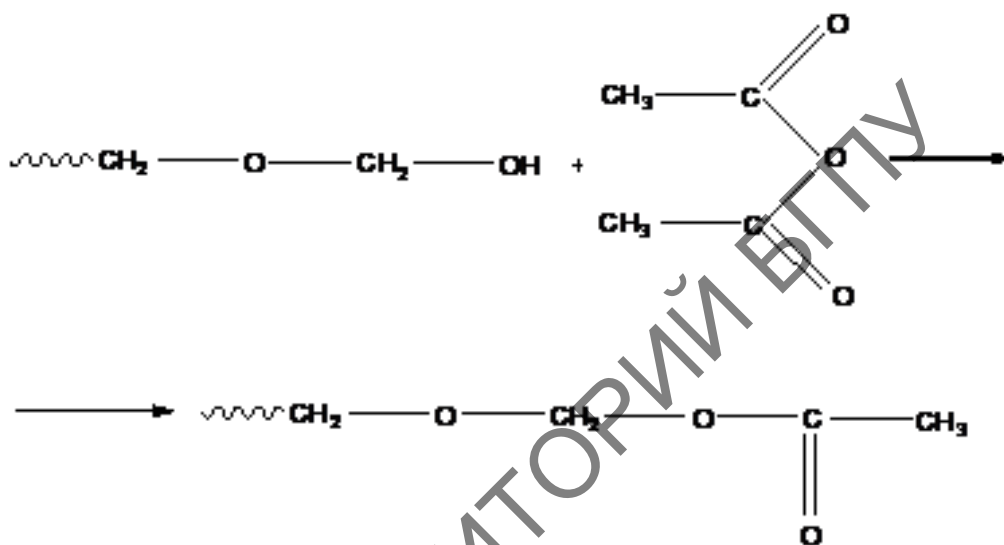
Механизм термодеструкции также сильно зависит от химической структуры полимера, в частности, от его термодинамической устойчивости. Для полимеров с достаточно низкими верхними предельными температурами (полиметилметакрилат, поли-α-метилстирол, полиформальдегид) (T_{пр} < 100 – 150 °C) при повышенных температурах полимер становится термодинамически неустойчивым, и термический распад полимера может проходить по цепному механизму деполимеризации. В отсутствие процессов передачи цепи практически единственным продуктом деструкции является мономер:



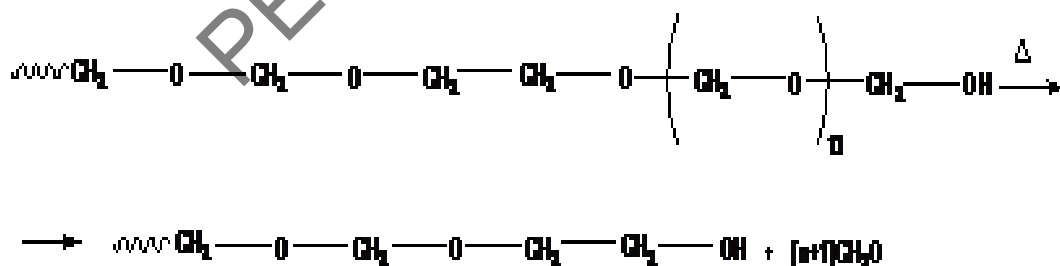
Для стабилизации термодинамически неустойчивых полимеров в условиях эксплуатации:

- 1) ингибируют стадию инициирования цепной реакции деполимеризации;
- 2) обрывают развитие цепи деполимеризации путем введения на стадии синтеза в макромолекулы термодинамически неустойчивого полимера звеньев более термодинамически устойчивого полимера.

В случае полиформальдегида первую задачу решают путем ацетилирования концевых ОН-групп полимера:



Вторую задачу решают путем сополимеризации формальдегида, например, с диоксолоном. Полученный полимер, имеющий структуру

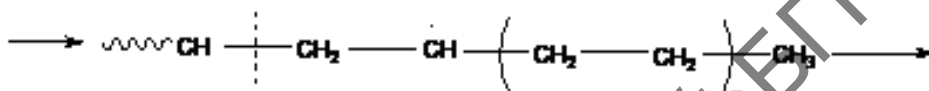
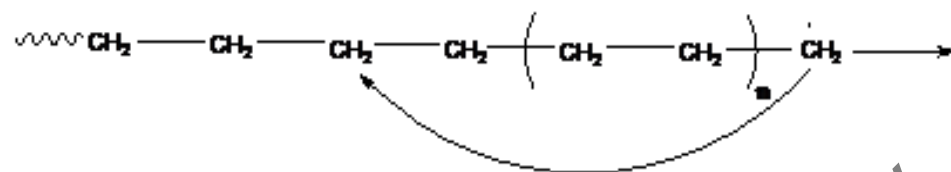


подвергают контролируемой деструкции, в результате которой «отгорают» термодинамически неустойчивые хвосты, но реакция деполимеризации останавливается на звеньях

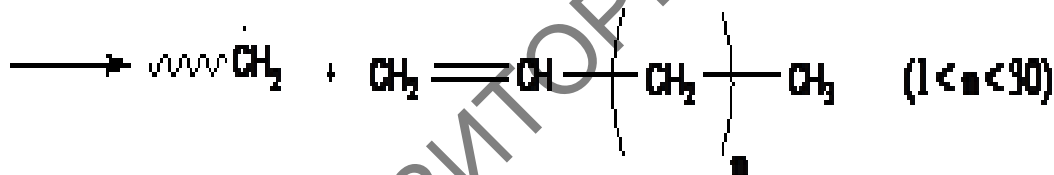


И в том и другом случае получают кинетически устойчивый, стабильный в условиях эксплуатации полимерный материал.

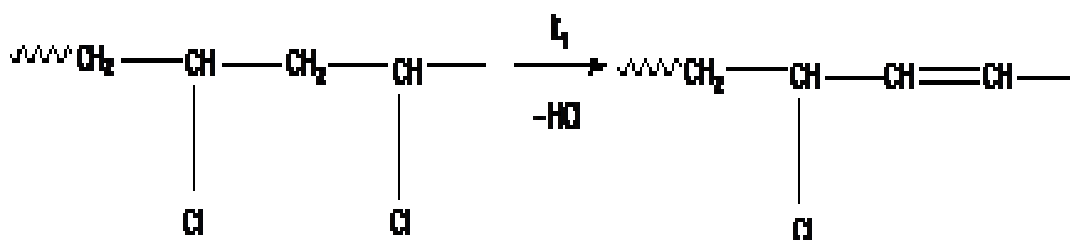
В случае полимеров с высокими Тпр и высокой вероятностью реакций передачи цепи выход мономера при термическом распаде практически равен 0, а продуктом термического распада является смесь олигомеров. Например, в случае полиэтилена механизм деструкции определяется протеканием реакции внутримолекулярной передачи цепи и β -распада:

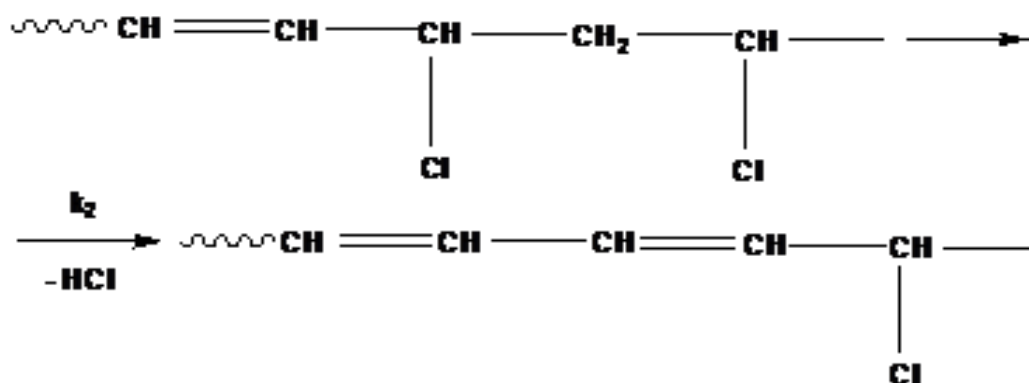


β -распад



Особым объектом для области деструкции и стабилизации полимеров является один из самых крупнотоннажных полимеров – поливинилхлорид (ПВХ), поскольку он оказался одним из наименее термически стойких полимеров ($T_{\text{разл}} \approx 150^\circ\text{C}$). Основной химической реакцией деструкции ПВХ является отщепление HCl. Скорость этой реакции существенно возрастает при наличии сопряжения C–Cl – связи с одной или несколькими сопряженными связями C=C:





$k_2 \gg k_1$ и т. д.

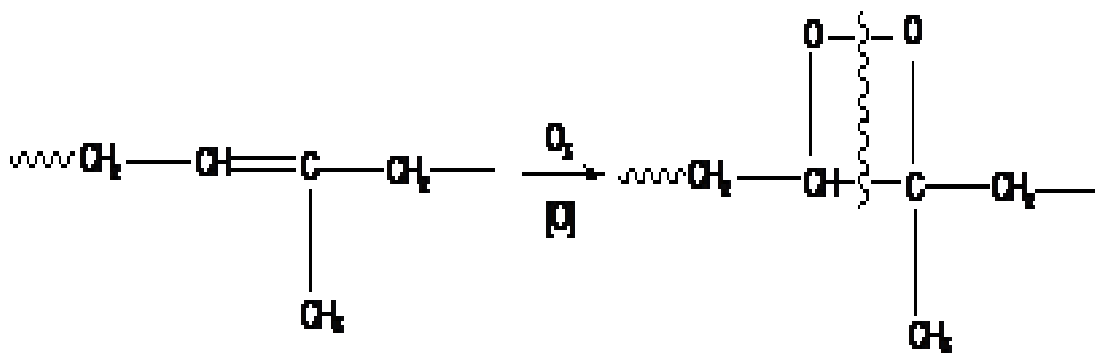
Кроме того, реакция дегидрохлорирования катализируется выделяющимся HCl , т. е. носит автокаталитический характер. Поэтому принципы стабилизации ПВХ, с одной стороны, основаны на синтезе полимеров с минимальным содержанием подвижных атомов Cl (минимальными структурными дефектами), а с другой стороны, с обязательным введением в полимер стабилизаторов (например, оловоорганических соединений), ингибирующих реакцию дегидрохлорирования и связывающих выделяющийся HCl .

3. Термоокислительная деструкция.

Из всех видов деструкции под действием разнообразных химических реагентов наиболее важной является деструкция под действием кислорода, в контакте с которым находятся в процессе эксплуатации практически все полимеры.

Термоокислительная деструкция (в пределе горение) – это цепная реакция с вырожденным разветвлением цепи.

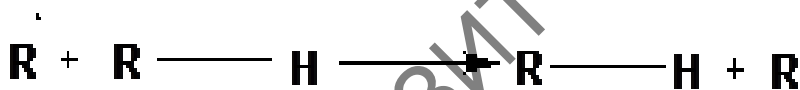
Полимеры с ненасыщенными связями в молекулах (например, натуральный каучук и полидиены) легко реагируют с кислородом, а в особенности с его активированными формами (озоном – O_3 , синглетным кислородом). Эта реакция ускоряется под действием излучений (УФ, γ) и приводит к образованию различных пероксидов и озонидов:



Последние легко разлагаются с разрывом макромолекул и образованием различных кислородосодержащих продуктов.

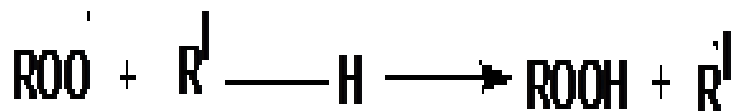
Насыщенные полиуглеводородные полимеры (полипропилен), хотя и более устойчивы к действию кислорода, также подвержены термоокислительной деструкции. Схему реакции можно представить как вырожденно-разветвленную цепную реакцию следующим образом,:

1.Инициирование



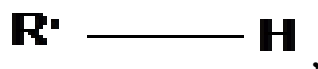
Роль инициаторов часто играют структурные дефекты или примеси в полимере.

2.Продолжение цепи

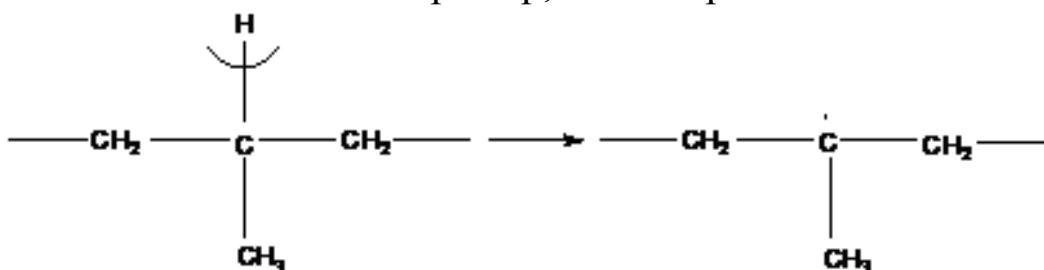


и т. д.

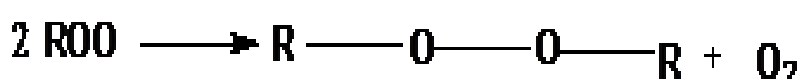
Здесь полимер обозначен как



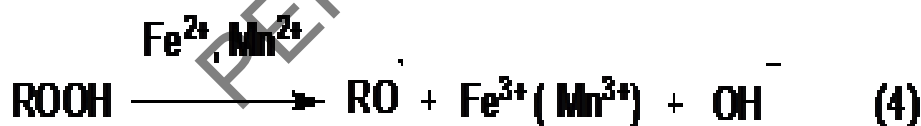
а отрывается, как правило, наиболее подвижный атом водорода
например, в полипропилене



3. Обрыв цепи



4. Разветвление цепи



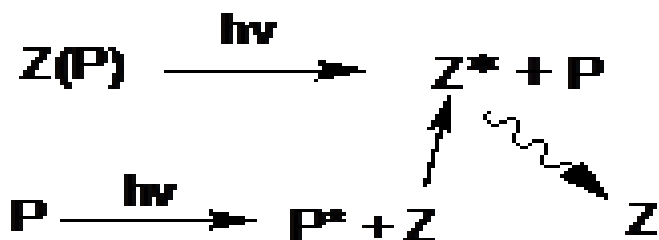
Вклады этих реакций зависят от температуры, концентрации ROOH и наличии примесей (Fe^{2+} , Mn^{2+}).

Стабилизация полимеров

основана на введении в них различных добавок (стабилизаторов), ингибирующих либо реакцию инициирования, либо реакции продолжения цепи.

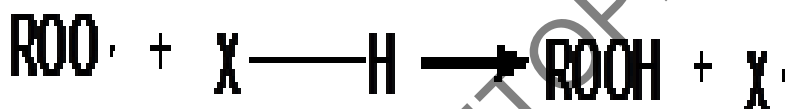
Ингибирование инициирования фото- и фотоокислительной деструкцией осуществляют введением фотостабилизаторов (фотопротекторов), поглощающих кванты света без образования

свободных радикалов. Схему действия фотопротекторов (Z) можно представить следующим образом:

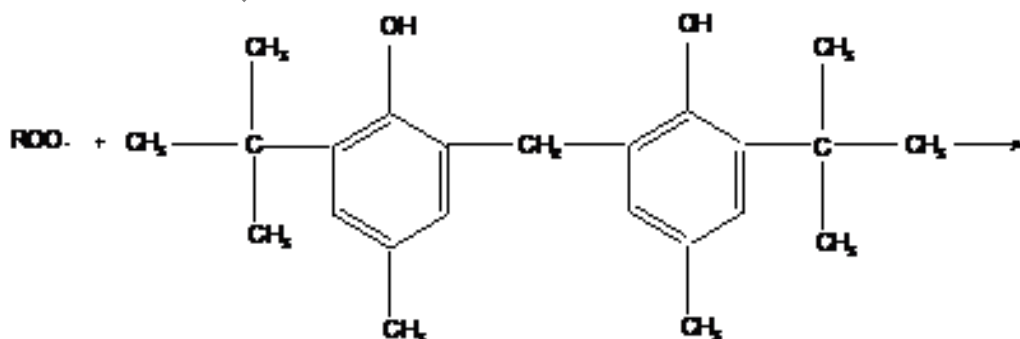


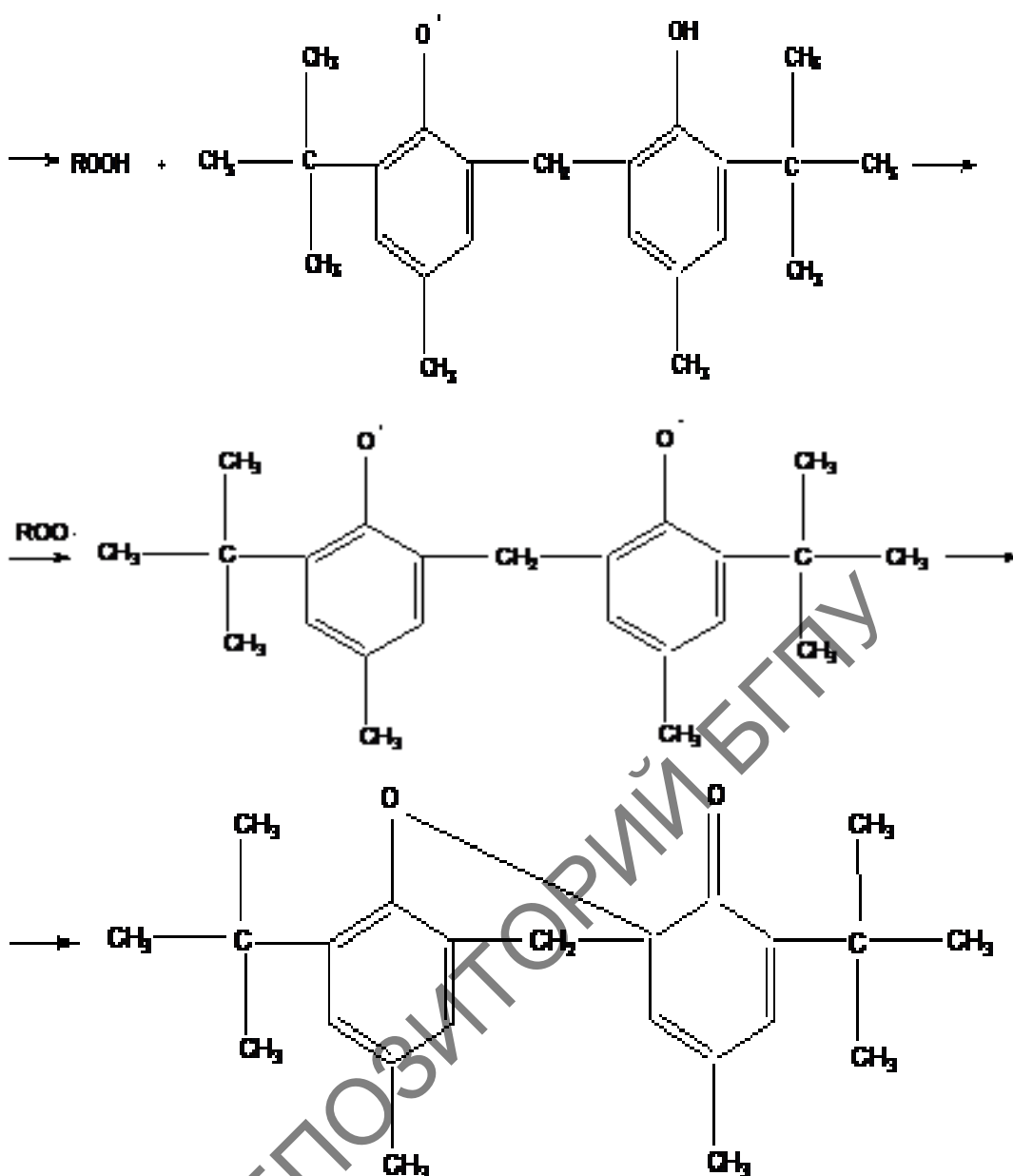
Поглощение кванта света приводит к появлению возбужденных высокорективных состояний вещества. Фотопротектор либо сам поглощает, а затем сам рассеивает энергию излучения, либо на него переносится энергия с фотовозбужденных групп молекул полимера. В качестве фотопротекторов используется сажа, некоторые ароматические соединения, например, оксибензофеноны и т. д.

Ингибирование реакции продолжения цепи осуществляют путем нейтрализации «агрессивного» радикала $\text{ROO}\cdot$ путем введения соединений с подвижными атомами водорода:

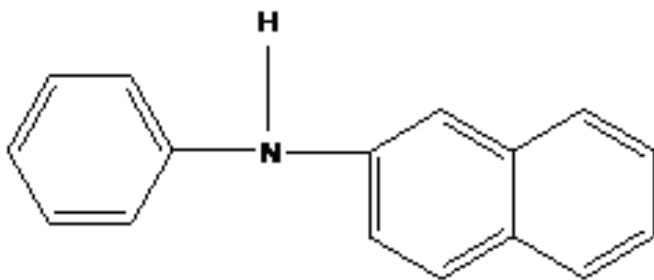


Образующийся радикал $\text{X}\cdot$ малоактивен и превращается в неактивные продукты. В качестве $\text{X}-\text{H}$ применяют ароматические фенолы, нафтолы, амины, аминифенолы и т. д. В качестве примера эффективного стабилизатора, в котором «запрограммирована» гибель $\text{X}\cdot$ радикала, рассмотрим следующую систему:

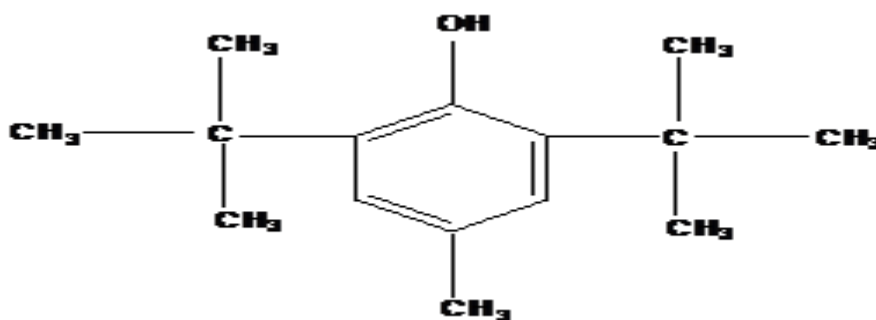




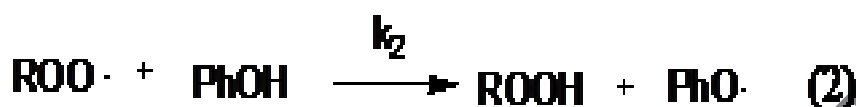
Значительный стабилизирующий эффект наблюдается при использовании смеси стабилизаторов различной химической природы (синергизм действия). Например, при использовании смеси ароматического амина (-неозона-Д)



и 2,6-дитретбутилфенола



происходят следующие реакции:



Причем $k_1 \sim 105$ л/м·сек, $k_2 \sim 104$ л/м·сек, т. е. $k_1 > k_2$, и преобладает реакция (1). Однако, в присутствии фенола происходит быстрая реакция:



Тем самым, радикалы $\text{ROO}\cdot$ и $\text{Am}\cdot$ быстро превращаются в более «безопасный» радикал $\text{PhO}\cdot$.

В большинстве случаев основной задачей является максимальная стабилизация полимера. Однако, существуют и технологические задачи, целью которых является быстрая и эффективная деградация полимеров. Речь идет о так называемых «резистах» - полимерных материалах, являющихся одним из важнейших компонентов технологии создания интегральных микроэлектронных чипов. Схематически процесс выглядит следующим образом. На монокристалле кремния необходимо создать микронного масштаба контур интегральной схемы соответствующего чипа. Для этой цели на монокристалл наносится тонкая пленка резиста, на которую затем наносится путем облучения (УФ-свет через маску, электронный луч, синхротронное излучение) – соответствующий рисунок. В облученных местах полимер либо деградирует (с последующим удалением) – *позитивный резист*, либо сшивается, тогда при последующих обработках удаляется необлученный полимер – *негативный резист*.

Примерами позитивных резистов могут служить полиметилметакрилат и полисульфоны, деполимеризующиеся под действием излучения. Примерами негативных резистов могут служить олигомеры с ненасыщенными связями, сшивающиеся при облучении.

Модели и физические свойства макромолекул

Гибкость макромолекулы

Макромолекулы практически никогда не находятся в предельно вытянутом положении, они стремятся каким-либо образом свернуться, чтобы принять более выгодное состояние (проявляется стремление принять положение, отвечающее минимуму энергии).

Контурной длиной цепи называется длина максимально вытянутой цепи, однако из-за малой вероятности такой конформации она не является главным фактором, определяющим свойства данного полимера.

Рассмотрим факторы, определяющие конформации реальных молекул на примере молекулы 1,2-дизамещенных производных этана (1,2-дихлорэтана).

За 1 секунду эта молекула претерпит 10¹² конформационных переходов под действием вращения вокруг связи С–С одной группы –CH₂Cl относительно другой.



На рисунке 16.1. приведена зависимость энергии E от угла вращения ϕ . В случае макромолекулы полиэтилена зависимости будут аналогичны, но атомы Cl заменены –CH₂– группами цепи. Минимумы соответствуют транс - и гош-конформации, максимумы – цис-конформации. Если энергия теплового движения kT превышает возможную энергию, которую может принять молекула, образуя цис-конформации, то происходит вращение вокруг связи С–С и молекула может принимать цис-, транс-, или гош-конформацию (промежуточную конформацию).

Цис-конформация часто бывает недоступной, т. к. энергия теплового движения может быть меньше, чем энергия, необходимая для перевода молекулы в это положение.

Возможна некоторая промежуточная выгодная конформация, называемая гош-конформацией. Транс - и гош-конформации определяют возможные изменения конформаций макромолекулы. Разность энергий транс - и гош-конформаций представляют собой *термодинамическую гибкость* макромолекулы ($\Delta U''$). Разность энергий $\Delta U'$ представляет собой *кинетическую гибкость*, определяемая как энергия активации перехода от транс - к гош-конформации. Кинетическая и термодинамическая гибкости макромолекулы являются характеристиками гибкости цепи макромолекулы.

Модели макромолекул

1. Модель свободно сочлененной цепи (модель ССЦ)

Эта модель является наиболее идеализированным представлением о макромолекуле.

Положения, позволяющие построить данное представление:

- а) может происходить относительно свободное вращение звеньев друг относительно друга;
- б) взаимодействия между заместителями в макромолекуле отсутствуют;
- в) валентный угол не фиксирован;
- г) расстояние между атомами строго фиксировано;
- д) объемами атомов углерода пренебрегают.

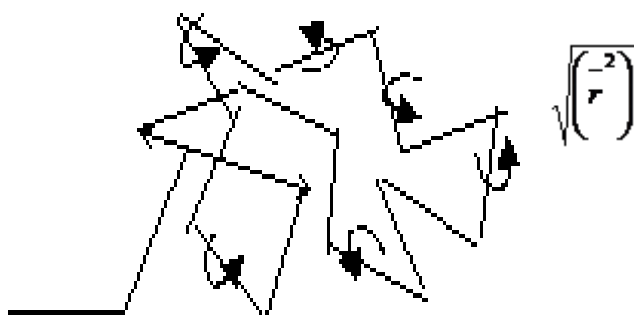


Рис. 16.2. Модель свободно сочлененной цепи (ССЦ)

Удобной статистической характеристикой конформации цепи

является $\sqrt{\overline{r^2}}$ -среднее квадратичное расстояние между концами цепи. Математическое рассмотрение этой модели приводит к следующему выражению:

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{N} \cdot l$$

где N – число звеньев в цепи, а l – длина одного звена

Полная длина цепи представляет собой произведение этих величин:

$$L = N \cdot l$$

Макромолекулу можно характеризовать степенью свернутости:

$$S = \frac{L}{\sqrt{\overline{r^2}}} = \sqrt{N}$$

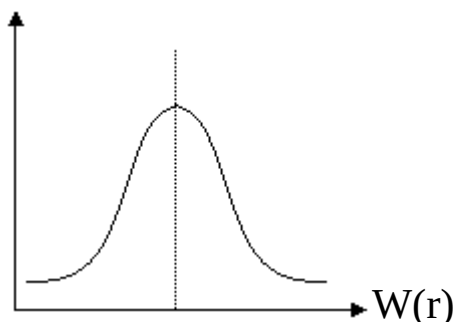
Степень свернутости представляет собой потенциальную возможность изменения размеров макромолекулы.

Количество звеньев эквивалентно степени полимеризации, поэтому при увеличении степени полимеризации возможность изменения размеров увеличивается.

Пример: при степени полимеризации 10^2 макромолекула может изменять свой размер в 10 раз, при 10^4 – в 100 раз.

$\overline{r^2}$ соответствует наиболее вероятному значению r , т. е. среднему значению

Распределение макромолекул по значениям расстояний между концами цепи является гауссовым:



$\Gamma_{\max}$

Рис. 3. Распределение макромолекул по значениям расстояний между концами цепи поэтому клубок, образуемый макромолекулой, часто называют гауссовым клубком.

2. Модель с фиксированным валентным углом

Модель представляется в следующем виде:

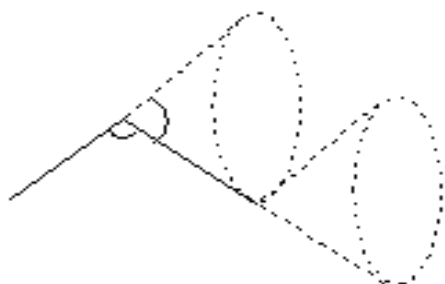


Рис.4. Модель с фиксированным валентным углом
вращение происходит свободно, но только по образующим конуса.

Средне-квадратичное расстояние равно в этом случае:

$$\overline{r^2} = N \cdot l^2 \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Для $\alpha = 109,5$ в полиэтилене $\theta = 180 - \alpha = 71$, $\cos \theta = 1/3$ и

$$\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \approx 2$$

поэтому можно заключить, что по сравнению с предыдущей моделью клубок немного разбухает (в $\sim 1,4$ раза), жесткость молекулы увеличивается, но зависимость

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{N} \cdot l$$

сохраняется.

3. Модель с заторможенным вращением

Эта модель аналогична предыдущей модели, вводится лишь положение о том, что происходит заторможенное вращение,

некоторые конформации недоступны из-за того, что энергии теплового движения недостаточно для их реализации.

Поэтому вводится поправка, учитывающая углы заторможенного вращения, при которых реализуются возможные конформации:

$$\frac{\overline{r^2}}{r} = N \cdot l^2 \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}$$

Наконец, переход к поворотной-изомерной модели, учитывающей не только фиксированные транс - и гош-конформации соседних звеньев, но и различия в энергиях между ними, также не приводит к

$$\sqrt{\left(\frac{\overline{r^2}}{r}\right)} \approx \sqrt{N} \cdot l$$

нарушению зависимости, а лишь влияет на величину коэффициента пропорциональности, который будет зависеть от разности энергий транс - и гош-конформаций.

Таким образом, переходим от идеализированной модели к более реальной модели.

Рассмотрим участок цепи:

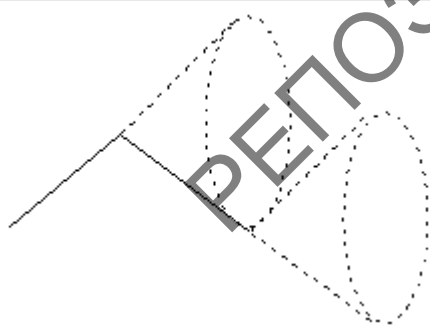


Рис.5. Модель с заторможенным вращением

Существует некоторый атом n на, котором корреляция теряется, т. е. можно считать, что он движется независимо от атома 1. Участки, состоящие из n атомов, в которых атом n начинает перемещаться независимо от атома m , называются сегментами (сегментами Куна). Таким образом, макромолекулу можно условно разделить на сегменты, перемещающиеся независимо друг относительно друга.

Исходя из этого, можно применить модель свободно-сочлененной цепи для любой реальной цепи, заменяя величину сегмента Куна, равную длине химической связи в модели ССЦ на больший отрезок цепи, соответствующий реальному сегменту Куна для данного полимера.

На основании экспериментальных данных можно составить следующую таблицу:

Таблица 1.

Величины длины звена и числа мономерных звеньев в сегменте

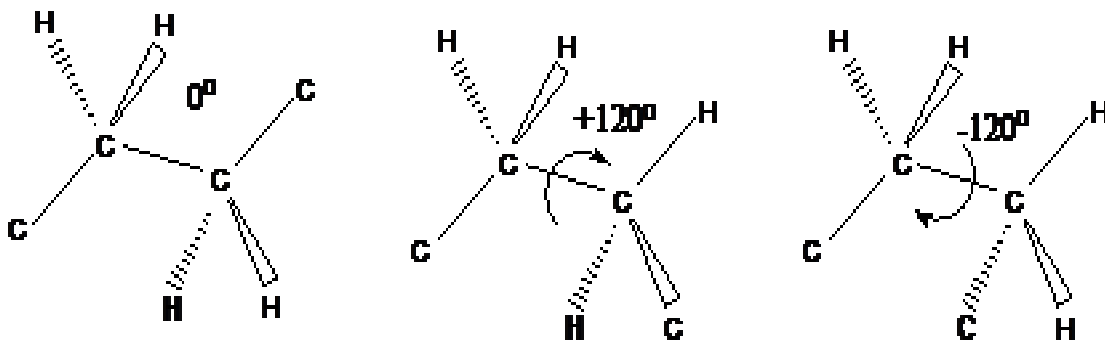
Полимер	Длина звена A , Å	Число мономерных звеньев в сегменте
Полидиметилсилоксан	14	4,9
Полипропилен	21,7	8,6
Полистирол	20	7,9
Поливинилхлорид	29,6	11,7
Тринитроцеллюлоза	200	30

Гибкость – способность макромолекулы изменять свою форму под действием теплового движения.

Гибкость макромолекулы связана с величиной сегмента: чем меньше величина сегмента, тем больше гибкость молекулы.

Таким образом, длина сегмента Куна является важной характеристикой макромолекулы.

Наглядное представление о конформации реальных макромолекул различной длины можно получить, построив с помощью компьютера их траектории в пространстве. Так для воображаемой цепи полиэтилена ее конформация (траектория) строится путем последовательного размещения каждого последующего звена с учетом длины связи C–C, угла поворота относительно транс-конформации ($\varphi = 0$) в гош-конформации ($\pm 115^\circ$) и разности энергий транс - и гош-конформаций.



Результаты математического эксперимента представлены в таблице 2. для трех длин цепей 50, 500 и 3000 связей.

Таблица 2.

Результаты математического эксперимента для цепей полиэтилена различной длины

n	$V_{\text{гл}}/V_{\text{клуб}}$	$\sqrt{\left(\frac{r^2}{r}\right)}/L_{\text{транс}}$
50	0,1	0,25
500	0,03	0,12
3000	0,01	0,02

Где $V_{\text{гл}}$ и $V_{\text{клуб}}$ – объемы молекулы в конформации плотных глобул и

занимаемый объем в рассчитанной конформации, а $L_{\text{транс}}$ и

$$\sqrt{\left(\frac{r^2}{r}\right)}$$

- расстояние между концами цепи в конформациях транс-зигзага и рассчитанной траекторией цепи. Видно, что конформации линейных макромолекул очень «рыхлые», фрагментами молекулы заполнена лишь небольшая часть пространства, в котором она находится, и плотность заполнения пространства уменьшается с ростом молекулярной массы, а расстояние между концами цепи оказывается значительно меньше длины полностью вытянутой цепи в соответствии с предсказаниями

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лабораторные работы
для студентов факультета естествознания
по специальности

Курс 3

РЕПОЗИТОРИЙ БГТУ

Минск

Составители: Плюгачева Е.И.

Химическая термодинамика: Лабораторные работы для студентов факультета естествознания

Включены практические работы, которые иллюстрируют соответствующие разделы первой части общего теоретического курса физической химии: термохимию, гетерогенные равновесия в одно-, двух- и трехкомпонентных системах, поверхностные явления, адсорбцию.

Каждой работе предпослано краткое теоретическое введение, которое облегчает студенту понимание основ изучаемого процесса, особенно в том случае, когда практическая работа выполняется до рассмотрения соответствующих вопросов в лекциях.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Работа 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ

Теоретическое введение

Взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при $P, T = \text{const}$ сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0), \quad (1)$$

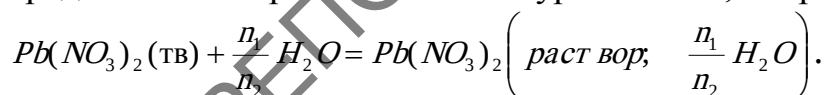
где H – полная энтальпия образовавшегося раствора; H_1^0 , H_2^0 – энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии; n_1 и n_2 – числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе. Отнесенное к одному молю растворенного вещества, полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m :

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1 + n_2 H_2)}{n_2}. \quad (2)$$

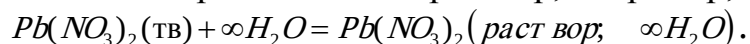
Индекс m – это численное значение концентрации раствора в моляльной шкале

$$C_m = \frac{1000 n_2}{M_1 n_1}. \quad (3)$$

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации, поэтому указание этих характеристик процесса является обязательным. В литературе по термохимии концентрацию раствора обычно выражают величиной разбавления, т.е. числом молей растворителя, приходящимся на 1 моль растворенного вещества, а количественное соотношение компонентов при растворении представляют термохимическим уравнением, например,



Особый интерес представляет первая интегральная теплота растворения – изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. В результате процесса образуется бесконечно разбавленный раствор, например,



Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения. Зная ΔH_m , можно найти многие величины, которые нельзя определить простым измерением, например, теплоту образования твердого раствора.

Исходя из определения парциальных величин, запишем

$$\Delta \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1},$$

где $\Delta \bar{H}_2$ - парциальная (дифференциальная) теплота растворения. Подставив в это выражение уравнение (3) и учитывая получим

$$\Delta \bar{H}_2 = \left[\frac{\partial (n_2 \Delta H_m)}{\partial n_2} \right]_{P, T, n_1} = \Delta H_m + n_2 \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = \Delta H_m + C_m \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial C_m} \right)_{P, T, n_1}. \quad (4)$$

Важное преимущество моляльной шкалы перед другими концентрационными шкалами заключается в том, что при изменении концентрации растворенного вещества количество молей растворителя не меняется, т.е. $n_1 = \text{const}$.

Исследование теплот растворения и зависимости их от концентрации позволяет получить много информации о строении раствора.

Цель работы: определение тепловых эффектов, сопровождающихся изменением температуры не менее чем на $0,1^\circ\text{C}$, для быстропротекающих процессов.

Экспериментальная часть

При выполнении данной работы используют калориметр с изотермической оболочкой (рис. 1). Калориметром называется прибор, измеряющий количество выделившейся или поглощенной веществом теплоты при охлаждении (или нагревании) или в процессах фазовых либо химических превращений. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется подлежащее определению тепло, называется калориметрической системой. Поскольку во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, то

$$-Q_p = \Delta H.$$

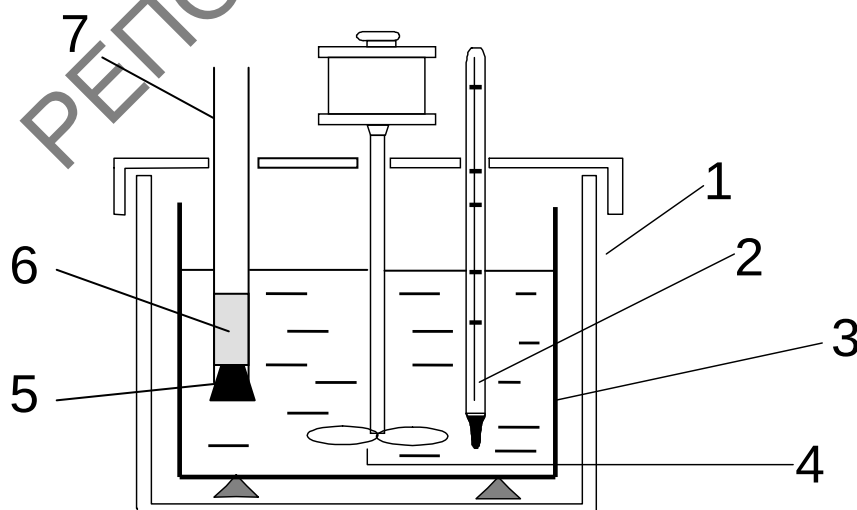


Рис. 1 Схема калориметра: 1 – внешний сосуд; 2 – термометр; 3 – калориметрический стакан; 4 – мешалка; 5 – резиновая пробка; 6 – исследуемое вещество; 7 – ампула

Здесь использована термохимическая система знаков (экзотермический процесс $Q_p > 0$). Следовательно, определив Q_p , можно вычислить ΔH_m . Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса Q_p приводит к изменению температуры ΔT калориметрической системы. Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением

$$Q_p = (\sum m_i c_i) \cdot \Delta T, \quad (5)$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, воды, калориметрического сосуда, вспомогательных устройств (мешалки, ампулы, термометра); ΔT – изменение температуры для процесса, протекающего в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой (для эндотермического процесса $\Delta T < 0$).

Уравнение (35) можно записать по-иному:

$$Q_p = -\Delta H_{B-BO} m_{B-BO} / M_{B-BO} = [(m_{H_2O} + m_{B-BO}) C_{p-p} + K] \Delta T, \quad (6)$$

где ΔH_{B-BO} – молярная интегральная теплота растворения вещества; m_{H_2O} и m_{B-BO} – массы воды и вещества; C_{p-p} – удельная теплоемкость раствора, равная 4.10 Дж/г·град (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы); M_{B-BO} – молекулярный вес вещества. Постоянная калориметра K – количество тепла, которое необходимо сообщить калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы изменить температуру на 1 градус. Значение K можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение K получают экспериментально. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точного количества KCl, интегральная теплота растворения которого известна. Определив ΔT , вычисляют по уравнению (6) значение K .

Вычисление ΔT . При определении ΔT необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, т.е. получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена – графический. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая ABCD (рис.2). Участок АВ называется начальным периодом, ВС – главным, CD – конечным. Экстраполируют зависимость температуры от времени начального и конечного периодов на время главного периода (линии AF и GD). На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pp, пересечение которой с линией ABCD дает точку L.

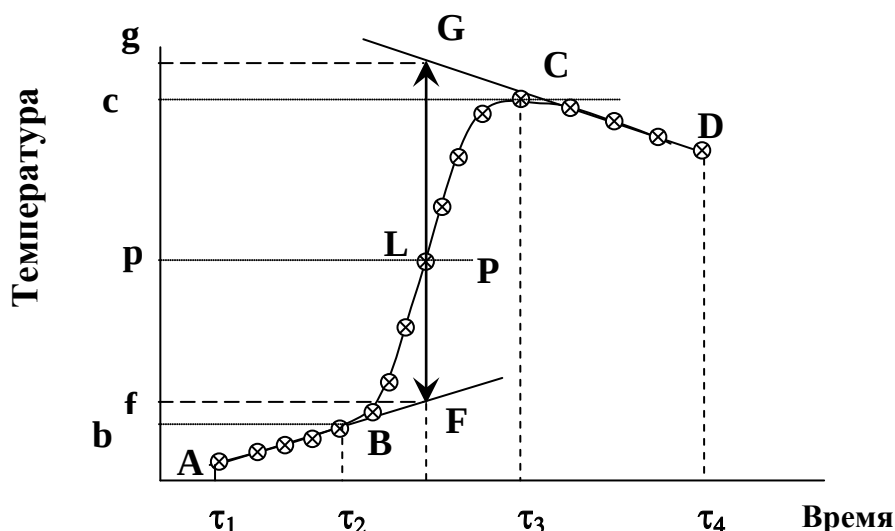


Рис.2. Графическое определение изменения температуры в ходе calorиметрического опыта при измерении экзотермического эффекта: $(\tau_1 - \tau_2)$ - начальный период; $(\tau_2 - \tau_3)$ - главный период; $(\tau_3 - \tau_4)$ - конечный период

Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с прямыми AF и GD. Отрезок FG и будет равен ΔT . Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон кривых AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

Порядок проведения работы

1. В calorиметрический сосуд 3 (рис. 1) влить 250 мл воды. Довести температуру воды в calorиметрическом сосуде до температуры на 2° ниже температуры воздуха.
2. Отвесить 7 г высушенного и тщательно измельченного KCl, перенести его в сухую пробирку 7. Укрепить пробирку в крышке так, чтобы в воду была погружена только та ее часть, в которой находится KCl.
3. Включить мешалку 4 и установить предельную скорость вращения, при которой не происходит разбрызгивания воды. Лопасты мешалки должны быть расположены у дна сосуда.
4. Начать запись показаний термометра через каждые 30 секунд.
5. После одиннадцатого отсчета, придерживая рукой пробирку 7, содержащую KCl 6, вытолкнуть стеклянной палочкой резиновую пробочку 5 (палочку сразу убрать). В процессе растворения KCl (главный период) температура воды падает, а затем начинает равномерно расти (конечный период), приближаясь к температуре воздуха. Продолжать измерения температуры каждые 30 с. Для конечного периода сделать еще десять измерений температуры.

6. Если во время проведения опыта по каким-либо причинам не был произведен отсчет очередного показания термометра, то при записи ставится прочерк. Следующий отсчет необходимо записать не вместо пропущенного, а на свое место, под своим порядковым номером. Иначе изменение температуры будет вычислено неверно.
7. Построить зависимость $T - \tau$. Определить ΔT .
8. По уравнению (6) вычислить значение постоянной калориметра. Для KCl при 25°C $\Delta H_{0,1} = 17,55$ кДж/моль и $\Delta H_{0,2} = 17,57$ кДж/моль.

Измерить интегральные теплоты растворения, указанного преподавателем, вещества при разных концентрациях. Для этого повторить операции п.п. 1 – 7, поместив в ампулу вместо KCl исследуемое вещество. Глубину погружения термометра, ампулы и мешалки в воду изменять нельзя, иначе изменится постоянная калориметра. Рассчитать по уравнению (6) интегральную теплоту растворения исследуемой соли. Построить зависимость ΔH_m от концентрации вещества и вычислить по уравнению (4) дифференциальные теплоты растворения при нескольких концентрациях

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ.

Цель работы. Экспериментальное определение теплот образования различных солей в воде. Определение ΔH процесса.

Оборудование.

1. Калориметр
2. Стекланный стакан емкостью 100 мл
3. Термометр с ценой деления 0.1°C
4. Воронка (сухая)
5. Электромагнитная мешалка
6. Магнитная мешалка
7. Технические весы
8. Секундомер

Реактивы.

Дистиллированная вода

Сухие соли NaNO_3 , KCl и др.

Суть работы.

Величина теплового эффекта реакции растворения складывается из теплоты, которая расходуется на разрушение кристаллической решетки соли ($Q_{\text{разр.}}$) и из теплоты, выделяемой в результате сольватации ионов ($Q_{\text{гидр.}}$). В зависимости от величины каждой составляющей теплота растворения является положительной (если $Q_{\text{разр.}} \leq Q_{\text{гидр.}}$) или отрицательной (если $Q_{\text{разр.}} \geq Q_{\text{гидр.}}$).

Различают интегральную и дифференциальную теплоту растворения соли. Первая соответствует достаточно большого количества соли в чистом растворителе, вторая бесконечно малого количества соли в растворе. В предлагаемой работе определяется интегральная теплота растворения соли, указанной преподавателем.

При определении теплоты растворения следует учесть также количество теплоты, идущей на нагревание стеклнного стакана, в котором проходит растворение. Т.е.

$$Q = m_{\text{р-ра}} C_{\text{р-ра}} \Delta T + m_{\text{ст.}} C_{\text{ст.}} \Delta T \quad (1)$$

где:

Q – теплота растворения. Дж;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г;

$C_{\text{р-ра}}$ – удельная теплоемкость раствора, Дж/г.К;

$m_{\text{ст.}}$ – масса внутреннего стакана калориметра, г;

$C_{\text{ст.}}$ – удельная теплоемкость стекла. Дж/г.К;

ΔT – изменение температуры при растворении соли.

Масса раствора определяется как сумма массы растворителя, т.е. воды и массы растворенной соли. Удельную теплоемкость раствора ($C_{\text{р-}}$

ра) считаем равной удельной теплоемкости воды, поскольку масса растворенной соли намного меньше массы воды и ее влияние на теплоемкость можно пренебречь. Из справочника находим удельную теплоемкость стекла ($C_{ст.} = 0,753 \text{ Дж/г.К}$) и воды ($C_{воды} = 4,184 \text{ Дж/г.К}$).

Учитывая, что тепловые эффекты даются на 1 моль растворенного вещества, получаем окончательную формулу для определения теплового эффекта растворения соли в воде.

$$Q = [(m_{\text{воды}} + m_{\text{соли}}) C_{\text{воды}} + m_{\text{ст.}} C_{\text{ст.}}] \Delta T M_{\text{соли}} / m_{\text{соли.}} \quad (2)$$

Где M – молекулярная масса соли г/ моль

Выполнение работы.

1. На технических весах взвесить 3 грамма соли.
2. Взвесить внутренний стеклянный стакан калориметра.
3. Собрать прибор.
4. Записать исходные данные:
 - Навеска соли, $m_{\text{соли}}$, г;
 - Масса внутреннего стакана калориметра, $m_{\text{ст.}}$, г;
 - Удельная теплоемкость воды, $C_{\text{воды}} = 4,184 \text{ Дж/г.К}$;
 - Удельная теплоемкость стекла, $C_{\text{ст.}} = 0,753 \text{ Дж/г.К}$.
5. Для записи наблюдений приготовить таблицу.

Таблица 1.

t. мин	1	2	3	4	5	-----	20
t°С							

Экспериментальная часть.

Включите магнитную мешалку и секундамер и производите запись показания температуры в течение 5-6 минут. Затем не выключая секундомер и не прерывая записи, засыпать в калориметр через воронку навеску соли. В результате растворения соли обычно наблюдается резкое, а по окончании растворения плавное изменение температуры. Производя после растворения 6-7 замеров, опыт прекратить.

Отключить мешалку, вынуть из раствора магнит, раствор вылить и вымыть стакан.

Обработка результатов эксперимента.

Из полученных данных построить графическую зависимость изменения температуры от времени.

Вычисление ΔT . При определении ΔT необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, т.е. получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена – графический. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается

кривая ABCD (рис.1). Участок AB называется начальным периодом, BC – главным, CD – конечным. Экстраполируют зависимость температуры от времени начального и конечного периодов на время главного периода (линии AF и GD). На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pp, пересечение которой с линией ABCD дает точку L.

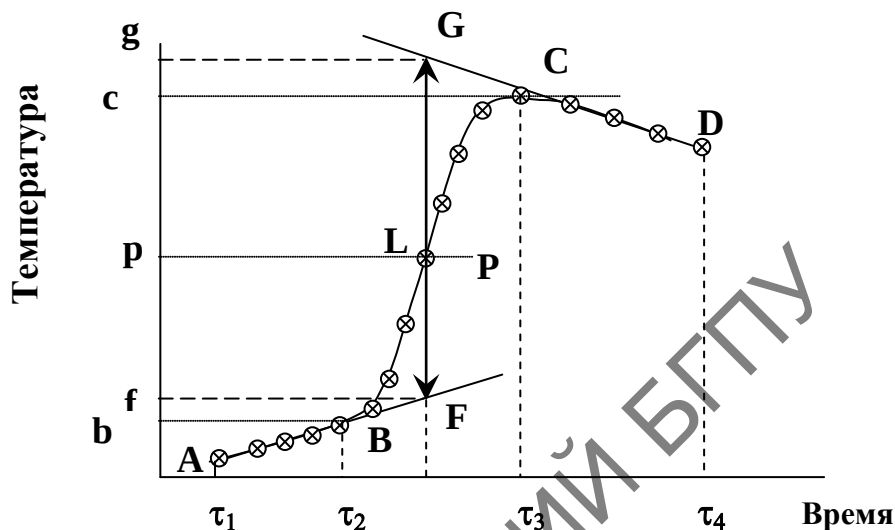


Рис.1. Графическое определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта: $(\tau_1 - \tau_2)$ – начальный период; $(\tau_2 - \tau_3)$ – главный период; $(\tau_3 - \tau_4)$ – конечный период

Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с прямыми AF и GD. **Отрезок FG и будет равен ΔT .** Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон кривых AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

По уравнению 2 рассчитать тепловой эффект растворения соли. По найденной величине найти значение ΔH .

1. Вопросы к защите работы.

2. Что называется тепловым эффектом растворения? Интегральная и дифференциальная теплота растворения.
3. Какими факторами определяется величина теплового эффекта растворения?
4. Почему большинство солей растворяется с поглощением тепла?
5. Как экспериментально определить теплоту растворения?
6. В чем заключается метод графического определения истинной величины ΔT ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ТЕПЛОТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ.

Теплота любой химической реакции может быть определена прямым калориметрическим путем, если она протекает быстро или устанавливается быстро равновесное состояние.

Одним из примеров может быть окисление щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде.

Чтобы реальный химический процесс точно отвечал написанному уравнению, необходимо выполнение двух условий:

1. значительный избыток серной кислоты
2. уход углекислого газа из раствора.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

Теплоту окисления щавелевой кислоты перманганатом калия находят в прямом определении ее в калориметрической установке.

Работа состоит из двух этапов

1. определение теплоемкости калориметрической установки
2. определение теплоты реакции окисления

Экспериментальная часть

При выполнении данной работы используют калориметр с изотермической оболочкой (рис. 1). Калориметром называется прибор, измеряющий количество выделившейся или поглощенной веществом теплоты при охлаждении (или нагревании) или в процессах фазовых либо химических превращений. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется подлежащее определению тепло, называется калориметрической системой. Поскольку во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, то

$$-Q_p = \Delta H.$$

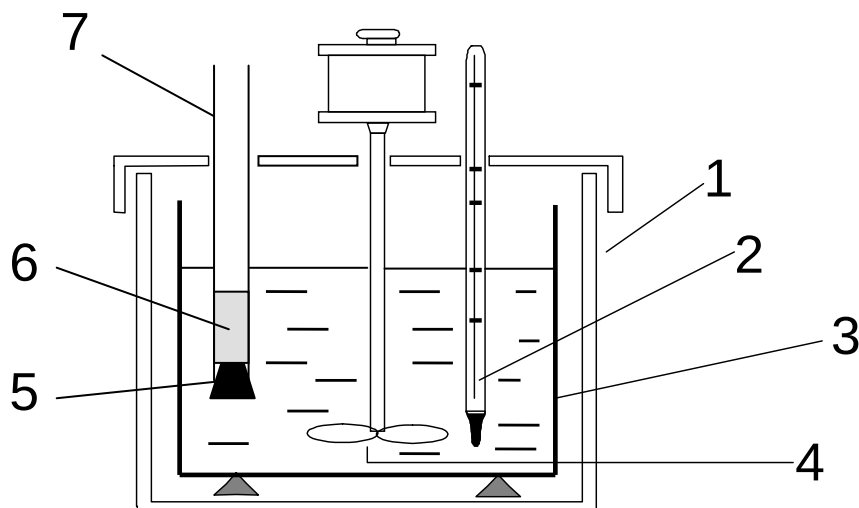


Рис. 1 Схема калориметра: 1 – внешний сосуд; 2 – термометр; 3 – калориметрический стакан; 4 – мешалка; 5 – резиновая пробка; 6 – исследуемое вещество; 7 – ампула

Здесь использована термохимическая система знаков (экзотермический процесс $Q_p > 0$). Следовательно, определив Q_p , можно вычислить ΔH_m . Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса Q_p приводит к изменению температуры ΔT калориметрической системы. Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением

$$Q_p = (\sum m_i c_i) \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, воды, калориметрического сосуда, вспомогательных устройств (мешалки, ампулы, термометра); ΔT – изменение температуры для процесса, протекающего в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой (для эндотермического процесса $\Delta T < 0$).

$$\Delta H_{B-BO} = M/m \cdot C_k \cdot \Delta T \quad (2)$$

где ΔH_{B-BO} – молярная интегральная теплота растворения вещества; m_{B-BO} – масса вещества; C_k – удельная теплоемкость калориметра, M_{B-BO} – молекулярный вес вещества. Постоянная калориметра C_k – количество тепла, которое необходимо сообщить калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы изменить температуру на 1 градус. Значение C_k можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение C_k получают экспериментально. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точного количества KCl, интегральная теплота растворения которого известна. Определив ΔT , вычисляют по уравнению (2) значение C_k .

Вычисление ΔT . При определении ΔT необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, т.е. получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена – графический. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая ABCD (рис.2). Участок АВ называется начальным периодом, ВС – главным, CD – конечным. Экстраполируют зависимость температуры от времени начального и конечного периодов на время главного периода (линии AF и GD). На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pp, пересечение которой с линией ABCD дает точку L.

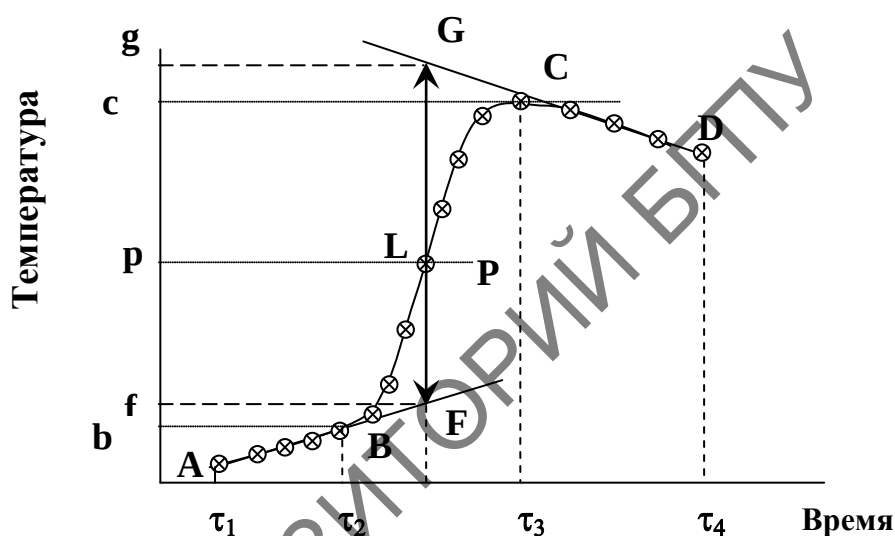


Рис.2. Графическое определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта: $(\tau_1 - \tau_2)$ – начальный период; $(\tau_2 - \tau_3)$ – главный период; $(\tau_3 - \tau_4)$ – конечный период

Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с прямыми AF и GD. Отрезок FG и будет равен ΔT . Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон кривых AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

Порядок проведения работы

1. В калориметрический сосуд 3 (рис. 1) влить 250 мл воды. Довести температуру воды в калориметрическом сосуде до температуры на 2° ниже температуры воздуха.
2. Отвесить 3 г высушенного и тщательно измельченного KCl, перенести его в сухую пробирку. Укрепить пробирку, чтобы в воду была погружена только та ее часть, в которой находится KCl.

3. Включить мешалку 4 и установить предельную скорость вращения, при которой не происходит разбрызгивания воды. Лопасты мешалки должны быть расположены у дна сосуда.
4. Начать запись показаний термометра через каждые 30 секунд.
5. После одиннадцатого отсчета, придерживая рукой пробирку, содержащую KCl высыпать соль в стакан. В процессе растворения KCl (главный период) температура воды падает, а затем начинает равномерно расти (конечный период), приближаясь к температуре воздуха. Продолжать измерения температуры каждые 30 с. Для конечного периода сделать еще шесть измерений температуры.
6. Если во время проведения опыта по каким-либо причинам не был произведен отсчет очередного показания термометра, то при записи ставится прочерк. Следующий отсчет необходимо записать не вместо пропущенного, а на свое место, под своим порядковым номером. Иначе изменение температуры будет вычислено неверно.
7. Построить зависимость $T - \tau$. Определить ΔT .

Второй этап.

В химический стакан емкостью 200 мл наливают 100 мл дистиллированной воды, добавляют 8,0-8,5 мл 1М H_2SO_4 . В полученную смесь всыпают 0,1-0,3 г перманганата калия и раствор перемешивают до полного растворения соли.

В калориметрический стакан переносят 100 мл приготовленного раствора. На весах взвешиваем 0,3-0,5 г щавелевой кислоты. В раствор, содержащий окислитель, погружаем термометр и отмечаем температуру раствора через каждые 30 секунд при интенсивном перемешивании раствора (начальный период). Измерения проводим в течение 5-6 минут.

Затем в раствор добавляем щавелевую кислоту, не прекращая перемешивания, продолжаем следить за изменением температуры, измеряя ее через 30 секунд в течение 8-9 минут.

Построить зависимость $T - \tau$. Определить ΔT .

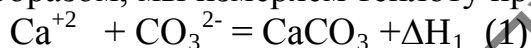
Используя формулу 2 определить теплоту реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия.

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ.

1. Написать уравнение реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия.
2. Что такое теплота реакции окисления (дать определение).
3. Теплота сгорания щавелевой кислоты до $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равна 246 кДж/моль, может ли она совпадать с теплотой окисления?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ВЕЩЕСТВА.

Интегральной теплотой растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в определенном количестве растворителя, что отвечает получению раствора заданной концентрации. Если вещество способно к быстрому и значительному растворению, то изменение теплоты этого процесса обычно не вызывает затруднений. В этом задании приводится определение теплоты растворения CaCO_3 отвечающей образованию гипотетического 0,1 – молярного раствора. При создании 0,1- молярных растворов эти ионы мгновенно образуют осадок CaCO_3 , что сопровождается тепловым эффектом, подлежащим измерению. Таким образом, мы измеряем теплоту процесса:



Очевидно, что искомый тепловой эффект будет той же величины, но противоположного знака:

$$\Delta H_{\text{раст.}} = -\Delta H_1$$

Процесс осуществляется сливанием эквимольных растворов хлорида кальция и карбоната калия. Концентрация второго берется в 40 раз выше, чем первого. Для корректно определения теплоты образования CaCO_3 необходимо учесть теплоту разведения K_2CO_3 водой. Последнюю величину ($\Delta H_{\text{разв.}}$) суммируем с ΔH_1 .

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

Работа состоит из трех этапов.

1. Определение теплоемкости калориметрической установки.
2. Определение теплового эффекта реакции 1.
3. Определение поправки на разведение раствора K_2CO_3 .

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.

Этап 1. *Определение теплоемкости установки.*

Экспериментальная часть

При выполнении данной работы используют калориметр с изотермической оболочкой (рис. 1). Калориметром называется прибор, измеряющий количество выделившейся или поглощенной веществом теплоты при охлаждении (или нагревании) или в процессах фазовых либо химических превращений. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется подлежащее определению тепло, называется калориметрической системой. Поскольку во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, то

$$-Q_p = \Delta H.$$

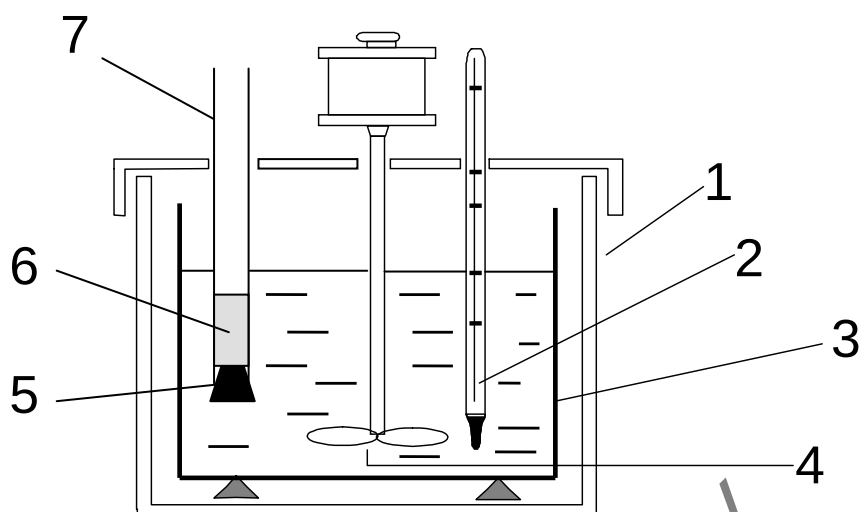


Рис. 1 Схема калориметра: 1 – внешний сосуд; 2 – термометр; 3 – калориметрический стакан; 4 – мешалка; 5 – резиновая пробка; 6 – исследуемое вещество; 7 – ампула

Здесь использована термохимическая система знаков (экзотермический процесс $Q_p > 0$). Следовательно, определив Q_p , можно вычислить ΔH_m . Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса Q_p приводит к изменению температуры ΔT калориметрической системы. Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением

$$Q_p = (\sum m_i c_i) \cdot \Delta T,$$

где m_i и c_i – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, воды, калориметрического сосуда, вспомогательных устройств (мешалки, ампулы, термометра); ΔT – изменение температуры для процесса, протекающего в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой (для эндотермического процесса $\Delta T < 0$).

$$\Delta H_{B-BO} = M/m \cdot C_k \cdot \Delta T \quad (1)$$

где ΔH_{B-BO} – молярная интегральная теплота растворения вещества; m_{B-BO} – масса вещества; C_k – удельная теплоемкость калориметра, M_{B-BO} – молекулярный вес вещества. Постоянная калориметра C_k – количество тепла, которое необходимо сообщить калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы изменить температуру на 1 градус. Значение C_k можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение C_k получают экспериментально. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точного количества KCl, интегральная теплота растворения которого известна. Определив ΔT , вычисляют по уравнению (1) значение C_k .

Вычисление ΔT . При определении ΔT необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, т.е. получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена – графический. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая ABCD (рис.2). Участок АВ называется начальным периодом, ВС – главным, CD – конечным. Экстраполируют зависимость температуры от времени начального и конечного периодов на время главного периода (линии AF и GD). На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pp, пересечение которой с линией ABCD дает точку L.

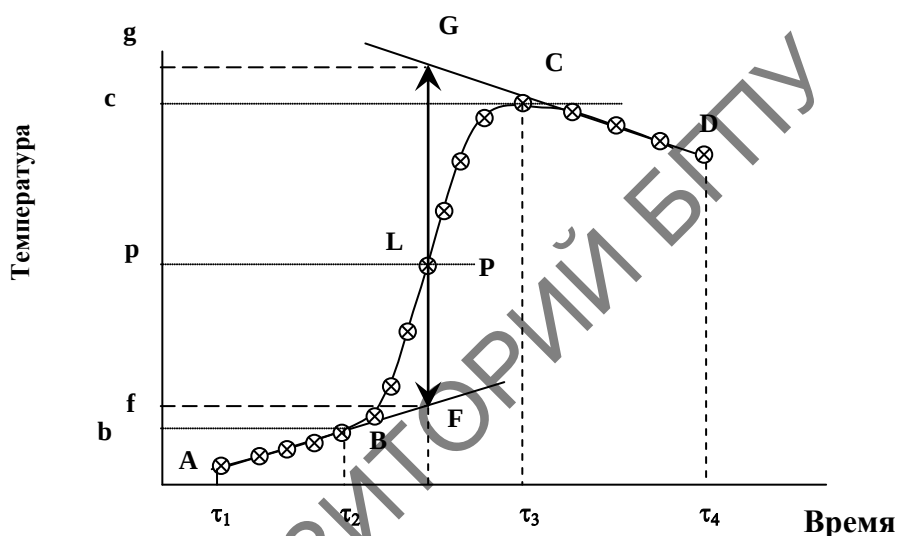


Рис.2. Графическое определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта: $(\tau_1 - \tau_2)$ – начальный период; $(\tau_2 - \tau_3)$ – главный период; $(\tau_3 - \tau_4)$ – конечный период

Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с прямыми AF и GD. Отрезок FG и будет равен ΔT . Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон кривых AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

Порядок проведения работы

8. В калориметрический сосуд 3 (рис. 1) влить 250 мл воды. Довести температуру воды в калориметрическом сосуде до температуры на 2° ниже температуры воздуха.
9. Отвесить 3 г высушенного и тщательно измельченного KCl, перенести его в сухую пробирку. Укрепить пробирку, чтобы в воду была погружена только та ее часть, в которой находится KCl.

10. Включить мешалку 4 и установить предельную скорость вращения, при которой не происходит разбрызгивания воды. Лопасты мешалки должны быть расположены у дна сосуда.
11. Начать запись показаний термометра через каждые 30 секунд.
12. После одиннадцатого отсчета, придерживая рукой пробирку, содержащую KCl, высыпать соль в стакан. В процессе растворения KCl (главный период) температура воды падает, а затем начинает равномерно расти (конечный период), приближаясь к температуре воздуха. Продолжать измерения температуры каждые 30 с. Для конечного периода сделать еще шесть измерений температуры.
13. Если во время проведения опыта по каким-либо причинам не был произведен отсчет очередного показания термометра, то при записи ставится прочерк. Следующий отсчет необходимо записать не вместо пропущенного, а на свое место, под своим порядковым номером. Иначе изменение температуры будет вычислено неверно.
14. Построить зависимость $T - \tau$. Определить ΔT .

Этап 2. *Определение теплового эффекта реакции 1.*

В калориметрический стакан наливают 100 мл 0,1 М раствора хлорида кальция, а в пробирку набирают 2,5 мл 4М раствора K_2CO_3 . Поместив пробирку в калориметр, размешивают раствор и фиксируют показания термометра (через каждые 30 сек.) в течение 5-6 мин (начальный период). Затем не прекращая перемешивания, вливают раствор K_2CO_3 и продолжают регистрировать температуру раствора еще 8-10 мин.

Этап 3. *Определение теплоты разведения K_2CO_3 .*

В калориметр наливаем 100 мл дистиллированной воды. В пробирку наливаем 2,5 мл 4М раствора K_2CO_3 , помещаем пробирку в калориметр, воду перемешиваем и измеряем температуру в течение 5-6 минут через каждые 30 сек. Затем выливают раствор карбоната калия в калориметр и продолжают измерять температуру раствора еще в течение 8-9 мин через 30 сек.

Строим график зависимости T от времени, из которого определяют Δt .

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Обработку результатов начинают с построения графика T (время) и нахождения Δt . Определяют постоянную калориметра C_k .

Для расчета энтальпии процесса (1) также строят график зависимости температуры от времени, находят Δt и вычисляют энтальпию процесса в расчете на 1 моль $CaCO_3$ по формуле:

$$\Delta H_1 = - C_k \times \Delta t / 0,04$$

Здесь 0,04 количество карбоната кальция, образовавшегося в опыте.

Для определения теплоты разведения 4М раствора карбоната калия строят зависимость температуры от времени, находят Δt и вычисляют $\Delta H_{\text{разв.}}$.

$$\Delta H_{\text{разв.}} = - C_k \times \Delta t / 0,04$$

Теплоту растворения CaCO_3 вычисляют на основе закона Гесса, суммируя тепловые эффекты.

$$\Delta H_{\text{раст.}} = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{разв.}} \quad (2)$$

ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ РАБОТЫ.

1. Какое следствие из закона Гесса использовано при выводе формулы 2
2. Каков знак найденной теплоты растворения труднорастворимого вещества.

Работа № 5
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА
РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы – определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием с использованием калориметрической установки и проведение термодинамических расчетов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии (теплоты). Первые называются *экзотермическими*, вторые – *эндотермическими*.

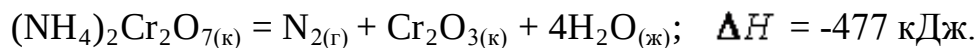
Количество выделенной или поглощенной теплоты называют *тепловым эффектом* процесса (Q). Последний зависит от природы веществ, их количества, агрегатного состояния и температуры процесса. Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается термохимия.

Большинство химических процессов протекают при постоянном давлении ($p = \text{const}$), т.е. являются изобарными. Для изобарных процессов тепловой эффект равен разности энтальпий (ΔH) конечного и исходного состояния системы, характеризующей «теплоспособность» системы:

$$Q_p = \Delta H = \sum \Delta H_{\text{конечн.}} - \sum \Delta H_{\text{исходн.}}$$

Величина (ΔH) – энтальпия химической реакции - измеряется в кДж. Для экзотермических реакций (ΔH) < 0, для эндотермических - (ΔH) > 0. Изменение энтальпии (тепловой эффект химической реакции), а также агрегатное состояние каждого из исходных веществ и продуктов реакции указывают в *термохимических уравнениях*. Кроме этого, в них допускается применение дробных коэффициентов, так как тепловой эффект рассчитывается на один моль вещества.

Пример термохимического уравнения:



В данной записи (к), (г), (ж) означают, соответственно, кристаллическое, газообразное и жидкое состояния.

Для термохимических расчетов важна **стандартная энтальпия образования** соединений $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях (температура 298 К и давление 101,3 кПа).

Основным законом термохимии является **закон Г.И.Гесса**, согласно которому изменение энтальпии (внутренней энергии) в химической реакции определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода от начальных веществ к конечным.

Следствием из закона Гесса является соотношение:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H^\circ_{\text{обр}} (i \text{ (продуктов)}) - \sum_g n_g \Delta H^\circ_{\text{обр}} (g \text{ (исх.в - в)})$$

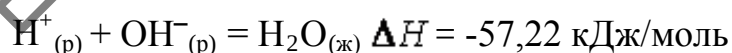
Где ΔH – энтальпия химической реакции.

Первый член в правой части уравнения – сумма энтальпий образования продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции;

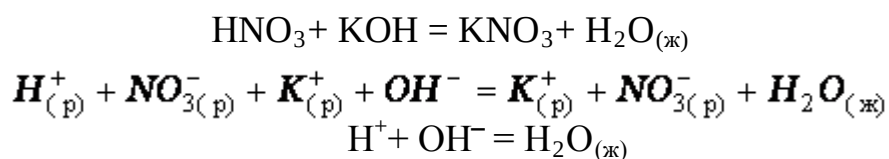
Второй член – аналогичная сумма для исходных веществ.

Известно, что нейтрализация 1 эквивалента любой сильной кислоты любым сильным основанием в разбавленных водных растворах сопровождается экзотермическим эффектом, при 298 К равным – 57,22 кДж/моль.

Это объясняется тем, что изменение энтальпии таких реакций не зависят от исходных веществ, и определяется при взаимодействии любых сильных кислот и щелочей реакцией:



Этот факт подтверждает полную диссоциацию сильных электролитов в водных растворах. Например, нейтрализация азотной кислоты гидроксидом калия в разбавленных водных растворах сводится к образованию 1 моля жидкой воды, что следует из ионно-молекулярного уравнения реакции:



2.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

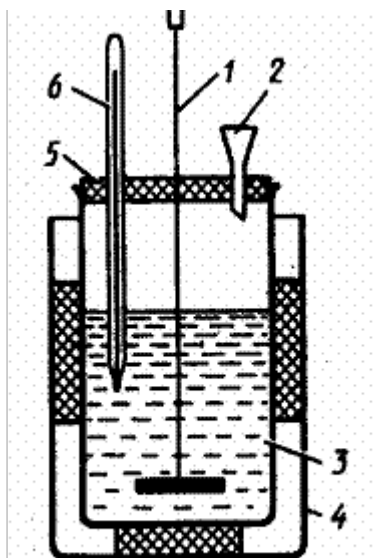


Рис. 1. Калориметрическая установка.

Тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции, измеряют в приборах, называемых калориметрами или калориметрическими установками (рис.1).

Простейший калориметр состоит из 2-х сосудов: наружного (4) и внутреннего калориметрического (3). Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрического сосуда он помещается на подставку из пенопласта (материал с малой теплопроводностью). Калориметр закрывается крышкой (5) с тремя отверстиями: для воронки (2), мешалки (6) и термометра (7).

В работе используют 1 М растворы KOH и HNO₃. Для реакции нейтрализации берут равные объемы кислоты и щелочи.

Перед началом опыта необходимо взвесить сухой калориметрический сосуд или узнать его массу у лаборанта.

Соберите калориметрическую установку и через воронку в калориметрический сосуд налейте отмеренные мерным стаканом 50 мл 1 М раствора кислоты. Во второй мерный стакан налейте 50 мл 1 М раствора щелочи и поставьте его на 3-4 мин. для выравнивания температуры рядом с калориметром.

Опустите термометр в стакан с раствором щелочи и замерьте температуру раствора с точностью до 0,1 К ($T_{щ}$). Затем, ополоснув шарик термометра водой и осушив его фильтровальной бумагой, опустите термометр в раствор кислоты. Замерьте температуру раствора кислоты ($T_{к}$). Среднее арифметическое $T_{щ}$ и $T_{к}$ даст T_1 – начальную температуру раствора в калориметре:

$$T_1 = \frac{T_{щ} + T_{к}}{2} \quad (1)$$

Затем через воронку вылейте раствор кислоты в щелочь. Отметьте самую высокую температуру T_2 , которую покажет термометр после сливания растворов. Результаты измерений занесите в таблицу 1.

Таблица 1

Масса калориметрического сосуда m , кг	Суммарный объем жидкости в стакане V , мл	Температура, К			
		$T_{\text{щ}}$	$T_{\text{к}}$	T_1	T_2

Теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся в калориметре, вычисляют по формуле

$$q = \Sigma c \cdot (T_2 - T_1), \quad (2)$$

где

T_1 – начальная температура жидкости, К;

T_2 – конечная температура жидкости в калориметре, К;

Σc – теплоемкость системы, равная

$$\Sigma c = c_1 \cdot m_1 + c_2 \cdot m_2 + c_3 \cdot m_3; \quad (3)$$

c_1, c_2 – удельная теплоемкость растворов кислоты, щелочи, принимаемые равными удельной теплоемкости воды, 4,19 кДж/(кг·К);

c_3 – удельная теплоемкость стекла 0,75 кДж/(кг·К);

m_1, m_2 – масса раствора кислоты и щелочи, кг - (плотность растворов кислоты и щелочи принять равными плотности воды 1000 кг/м³);

m_3 – масса калориметра, кг.

Определить число молей нейтрализованной кислоты (щелочи) n , учитывая заданную молярную концентрацию и объем раствора, рассчитать энтальпию нейтрализации.

Так как реакция нейтрализации является экзотермической, то

$$\Delta H = -q/n, \text{ кДж/моль}$$

Сравнить полученную энтальпию нейтрализации с теоретической и рассчитать относительную ошибку опыта.

$$\delta_{\text{отн.}} \% = \left| \frac{\Delta H_{\text{экспер.}} - \Delta H_{\text{теор.}}}{\Delta H_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100 \% \quad (5)$$

Где $\Delta H_{\text{экспер.}}$ – полученное в ходе эксперимента значение энтальпии реакции;

$\Delta H_{\text{теор.}}$ – теоретическое значение энтальпии реакции нейтрализации, равное – 57,22 кДж/моль.

Вопросы к защите работы.

1. Теплоту какой реакции Вы изучали, запишите ее в ионном виде.
2. Тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты будет равен тепловому эффекту реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

Задания к работе.

1. Изучить изменение концентрации йода во времени в ходе обратимой реакции восстановления железа(III) йодидом калия в двух растворах с различными начальными концентрациями реагентов при двух температурах. По полученным данным построить кинетические кривые реакции.
2. Рассчитать равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции для каждого случая.
3. Рассчитать величины концентрационных констант равновесия для каждого случая, сравнить полученные значения.
4. На основании температурной зависимости константы равновесия рассчитать тепловой эффект реакции.
5. Вычислить предельную погрешность определения константы равновесия.

Описание работы.

В данной работе химическое равновесие изучается на примере обратимой реакции



Или в ионной форме



Опыт проводится при двух температурах, указанных преподавателем.

Для выполнения работы берут четыре сухие колбы с притёртыми пробками ёмкостью 100 мл. Пронумеровав колбы, наливают в них из бюреток следующие количества растворов реагентов:

Раствор	Объём раствора, мл			
	Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3	Колба № 4
0.03 М FeCl ₃ , мл (a)	50	—	55	—
0.03 М KI, мл (b)	—	50	—	45

Затем колбы помещают в водяной термостат при температуре 25 °С (или другой, указанной преподавателем) на 30 мин. Для остановки реакции при титровании приготавливают охлаждённую до 0 °С дистиллированную воду. После термостатирования растворов сливают вместе содержимое колб №№ 1 и 2, а через 10 минут – содержимое колб № 3 и 4. Колбы со смешанными растворами плотно закрывают пробками и вновь помещают в термостат.

Первая проба для титрования отбирается из каждой колбы через 30 минут после смешивания растворов. В коническую колбу ёмкостью 100 мл наливают 50 мл ледяной дистиллированной воды. Не вынимая колбу, в которой протекает реакция, из термостата, отбирают из неё пипеткой 15 мл раствора и выливают пробу в приготовленную колбу с ледяной водой. Немедленно после выливания пробы образовавшийся в ходе реакции йод титруют 0.015 М раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При титровании раствор тиосульфата прибавляется до бледно-жёлтой окраски раствора, затем добавляется 3-5 капель раствора крахмала и продолжается титрование до исчезновения синего окрашивания (поскольку при выливании пробы в ледяную воду реакция не останавливается, а лишь замедляется, через некоторое время после завершения титрования синяя окраска раствора появляется вновь).

Отбор пробы из каждой колбы и её титрование осуществляется каждые 30 минут до тех пор, пока на титрование двух последовательных проб из данной колбы не будет затрачен одинаковый объём раствора тиосульфата. Прекращение увеличения концентрации йода указывает на достижение равновесия в реакции. Для расчёта равновесных концентраций реагентов используют объём раствора

тиосульфата $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, затраченный на титрование пробы в момент равновесия (т.е. на титрование последней пробы).

Результаты эксперимента представляют в виде таблиц, подобных приведенной ниже:

Колба № 1 (50 мл 0.03 М FeCl_3 + 50 мл 0.03 М KI , температура 25 °С)		
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объём раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование пробы, мл
1	30	
2	60	
...		

Расчёт равновесных концентраций ведут следующим образом.

1. Концентрация йода C_{I_2} :

$$C_{I_2} = \frac{1}{2} C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{пробы}}$$

2. Концентрация ионов Fe^{2+} равна удвоенной концентрации йода:

$$C_{Fe^{2+}} = 2 \cdot C_{I_2}$$

3. Концентрация ионов Fe^{3+} равна разности начальной концентрации $FeCl_3$ и равновесной концентрации ионов Fe^{2+} :

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} = C_{FeCl_3} - 2 \cdot C_{I_2}$$

Концентрация $FeCl_3$ вычисляется из концентрации исходного

раствора $C^0_{FeCl_3}$ и степени его разбавления при смешении с раствором йодида калия:

$$C_{FeCl_3} = C^0_{FeCl_3} \frac{a}{a+b}$$

Здесь а и b – объёмы растворов соответственно $FeCl_3$ и KI , взятых для проведения реакции.

4. Равновесная концентрация иодид-иона C_{I^-} вычисляется, исходя из концентрации исходного раствора C^0_{KI} и равновесной концентрации йода:

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2} \quad C_{KI} = C^0_{KI} \frac{b}{a+b}$$

Расчёт константы равновесия для каждого из растворов проводится по формуле:

$$K_c = \frac{C_{I_2} \cdot C_{Fe^{2+}}^2}{C_{I^-}^2 \cdot C_{Fe^{3+}}}$$

Средняя константа равновесия при данной температуре вычисляется как полусумма значений K_c , полученных для каждого из приготовленных растворов.

Аналогичным образом проводится опыт при температуре 40 °С (или другой, указанной преподавателем).

Результаты расчётов константы равновесия представляют в виде таблицы, подобной приведенной ниже:

ОПЫТ 1 (температура 25 °С)		
	Колба 1	Колба 2
$V_{Na_2S_2O_3}$, МЛ		
C_{I_2} , МОЛЬ/Л		
$C_{Fe^{2+}}$, МОЛЬ/Л		
$C_{Fe^{3+}}$, МОЛЬ/Л		
C_{I^-} , МОЛЬ/Л		

K_c		
Средняя K_c		

Используя полученные значения констант равновесия при двух температурах, рассчитывают тепловой эффект изучаемой реакции:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \Rightarrow \Delta H = R \cdot \ln \frac{K_2}{K_1} \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

Вопросы к защите работы.

1. Дать определение химического равновесия в системе.
2. Что такое константа химического равновесия, какие факторы влияют на ее значение.
3. Какое уравнение используется для расчета теплового эффекта данной реакции.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Лабораторная работа 7.

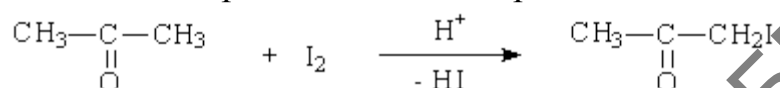
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ИОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА

Задания к работе

1. Изучить кинетику реакции иодирования ацетона методом отбора проб при двух температурах.
2. Построить кинетические кривые реакции.
3. Определить графическим и аналитическим методами среднюю константу скорости реакции при каждой температуре.
4. Рассчитать температурный коэффициент константы скорости и энергию активации реакции.

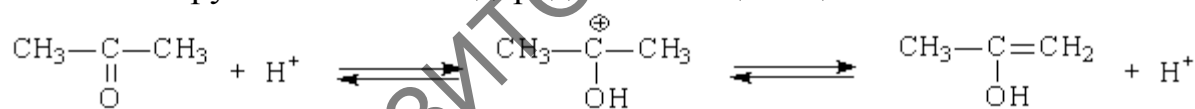
Описание работы

Реакция иодирования ацетона протекает в соответствии с уравнением:

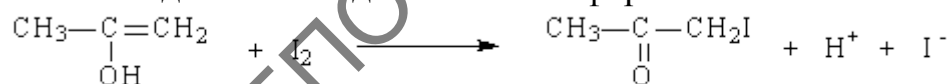


Эта реакция катализируется кислотами; поскольку одним из продуктов является иодоводородная кислота, по мере протекания реакции её скорость возрастает (автокаталитическая реакция). Реакция иодирования ацетона не является элементарной и протекает в две стадии:

1. Катализируемая ионами водорода енолизация ацетона:



2. Взаимодействие иода с енольной формой:



Скорость определяющей (лимитирующей) в данном случае является первая стадия, поэтому скорость реакции зависит от концентрации ацетона и ионов водорода, но не зависит от концентрации иода:

$$V = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot (C_A - \Delta C_A)(C_H + \Delta C_A) \quad (1)$$

Выражение для константы скорости реакции иодирования ацетона имеет следующий вид:

$$k = \frac{1}{\tau(C_A + C_H)} \ln \frac{C_A(C_H + \Delta C_A)}{C_H(C_A - \Delta C_A)} \quad (2)$$

где C_A – начальная концентрация ацетона, моль/л;

C_H – начальная концентрация ионов водорода, моль/л;

ΔC_A – изменение концентрации ацетона за время τ , прошедшее от начала реакции, моль/л.

Концентрация реагентов в каждый момент времени при выполнении данной работы определяется титриметрически. Оттитровывая пробы реакционной смеси раствором тиосульфата натрия через некоторые промежутки времени, определяют изменение концентрации иода, которое численно равно изменению концентрации ацетона и ионов водорода. Чтобы остановить реакцию на время титрования, отобранные пробы выливают в раствор гидрокарбоната натрия, в результате чего связываются ионы водорода, играющие в данном случае роль катализатора.

Ход выполнения работы

Два термостата устанавливают на заданные температуры (не ниже 25 °С, поскольку при более низких температурах реакция протекает слишком медленно). В мерную колбу на 250 мл наливают 25 мл 0.1 М раствора иода в 4 % растворе иодида калия, добавляют 25 мл 1 М раствора соляной кислоты и 160-170 мл воды (не доводя уровень раствора в мерной колбе примерно на 5 см). Колбу помещают в термостат; одновременно в термостат помещают другую колбу с дистиллированной водой.

В коническую колбу на 25 мл с притёртой пробкой наливают 10 мл дистиллированной воды и взвешивают на аналитических весах. Затем в колбу с помощью пипетки вносят 1-1.5 мл ацетона, плотно закрывают пробкой, вновь взвешивают и рассчитывают массу ацетона. После взвешивания колбу помещают в термостат и выдерживают 10-15 минут. После установления заданной температуры раствор ацетона выливают в мерную колбу с подкисленным раствором иода, дважды ополаскивают небольшими порциями дистиллированной воды, помещённой ранее в термостат, и доводят объём раствора в мерной колбе до метки. Содержимое колбы быстро перемешивают и тотчас отбирают пипеткой пробу объёмом 25 мл, которую выливают в заранее приготовленную колбу для титрования, содержащую 25 мл 0.1 М раствора гидрокарбоната натрия. Время отбора первой пробы принимают за время начала реакции.

Отобранную пробу титруют 0.005М раствором тиосульфата натрия, используя крахмал в качестве индикатора (раствор крахмала добавляют в колбу для титрования, когда окраска титруемого раствора изменится до соломенно-жёлтой).

В течение опыта необходимо отобрать 6-8 проб, первые три через каждые 10 минут, последующие через 15-20 минут.

Изменение концентрации ацетона ΔC_A за время, прошедшее от начала опыта, рассчитывают по формуле (3)

$$\Delta C_A = \frac{(V_o - V_r)}{50} N \quad (3)$$

где V_0 – объём раствора тиосульфата, пошедший на титрование первой пробы, мл;

V_τ – объём раствора тиосульфата, пошедший на титрование пробы, отобранной в момент времени τ , мл;

N – концентрация раствора тиосульфата натрия.

Константу скорости реакции рассчитывают по уравнению (2) для каждого момента времени, после чего находят её среднее значение.

Параллельно описанному опыту проводят второй аналогичный опыт при другой температуре, отличающейся на 5-15 °С, и также рассчитывают среднее значение константы скорости.

Используя средние значения констант скорости реакции иодирования ацетона при двух различных температурах, находят по формуле (4) величину энергии активации реакции:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (4)$$

Результаты опытов представляют в виде следующей таблицы:

Опыт 1 (температура T1)				Опыт 2 (температура T2)			
τ , мин	V , мл	C_x , моль/л	k	τ , мин	V , мл	C_x , моль/л	k
0				0			
10				10			
20				20			
$k_{ср} =$				$k_{ср} =$			

Используя полученные экспериментальные данные, для каждого опыта строят кинетическую кривую реакции (рис. 1).

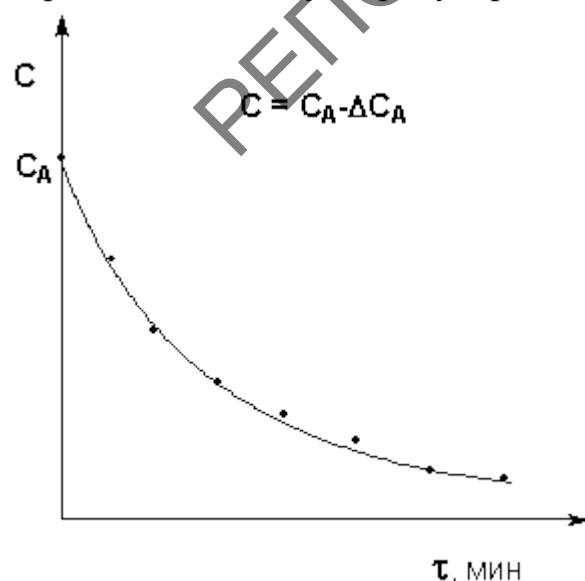


Рисунок 1. Кинетическая кривая реакции иодирования ацетона

Вопросы к защите работы.

1. Что такое константа скорости химической реакции, какие факторы влияют на ее значение.
2. Как влияет температура на скорость химической реакции.
3. По кинетической кривой реакции иодирования ацетона указать какого порядка эта реакция.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Теоретическое введение

Если к системе из двух несмешивающихся жидкостей добавить третье вещество, растворимое в той и другой жидкости, то оно распределяется между жидкостями в определенном, постоянном при данной температуре соотношении. Закон, характеризующий это распределение, можно установить таким образом.

Предположим, что растворенное вещество в обоих растворителях находится в одинаковом состоянии, например, в виде мономерных молекул. Запишем условие равновесия для такой системы:

$$\begin{aligned}T^{(1)} &= T^{(2)}, \\P^{(1)} &= P^{(2)}, \\ \mu^{(1)} &= \mu^{(2)},\end{aligned}\tag{1}$$

где $\mu^{(1)}$ и $\mu^{(2)}$ – химические потенциалы растворенного вещества в фазе 1 и фазе 2.

Для реальных растворов зависимость химических потенциалов от состава передается уравнениями

$$\mu^{(1)} = \mu^{0(1)} + RT \ln a^{(1)}\tag{2}$$

$$\mu^{(2)} = \mu^{0(2)} + RT \ln a^{(2)}\tag{3}$$

где $\mu^{0(1)}$, $\mu^{0(2)}$ – стандартные химические потенциалы вещества в фазе 1 и фазе 2;

$a^{(1)}$ и $a^{(2)}$ – активность вещества в фазе 1 и фазе 2. Из уравнений (1)-(3) следует:

$$\begin{aligned}\mu^{0(1)} + RT \ln a^{(1)} &= \mu^{0(2)} + RT \ln a^{(2)}, \\ \frac{a^{(1)}}{a^{(2)}} &= e^{\frac{\mu^{0(2)} - \mu^{0(1)}}{RT}} = K = \text{const} = f(\text{концент раций})\end{aligned}\tag{4}$$

где K – коэффициент распределения.

Значения стандартных химических потенциалов зависят от температуры, давления и природы растворителя и по определению не зависят от активности. Следовательно, значение коэффициента распределения не зависит от активности растворенного вещества, но, в общем случае, зависит от концентрации.

Для идеальных и бесконечно разбавленных растворов активность равна концентрации, и (4) преобразуется к виду

$$K = \frac{C^{(1)}}{C^{(2)}} = \text{const} \neq f(\text{концент раций}),\tag{5}$$

где $C^{(1)}$ и $C^{(2)}$ – концентрация вещества в фазе 1 и фазе 2.

Цель работы: определить коэффициент распределения уксусной кислоты (НАс) между водой и изоамиловым спиртом методом повторной экстракции. Уксусную кислоту, растворенную в органической фазе (изоамиловом спирте), последовательно экстрагируют несколькими одинаковыми порциями второй фазы (водной) и в этих отдельных экстрактах определяют количественно содержание уксусной кислоты.

Введем обозначения:

V_B – объем отдельных порций водной фазы, л;

$V_{орг}$ – объем органической фазы, л;

$C_0^{(орг)}$ – начальная концентрация НАс в изоамиловом спирте, моль/л;

$C_i^{(B)}$ – концентрация НАс в водной фазе после i -го экстрагирования.

Запишем выражения для константы распределения после первого экстрагирования

$$K = \frac{C_0^{(орг)} V_{орг} - C_1^{(B)} V_B}{C_1^{(B)} V_{орг}}$$

и после второго экстрагирования

$$K = \frac{C_0^{(орг)} V_{орг} - C_1^{(B)} V_B - C_2^{(B)} V_B}{C_2^{(B)} V_{орг}}.$$

Исключив неизвестную величину $C_0^{(орг)}$, получим

$$K = \frac{C_2^{(B)}}{C_1^{(B)} - C_2^{(B)}} \cdot \frac{V_B}{V_{орг}}.$$

Для $(i+1)$ -го экстрагирования

$$K = \frac{C_{i+1}^{(B)}}{C_i^{(B)} - C_{i+1}^{(B)}} \cdot \frac{V_B}{V_{орг}}. \quad (6)$$

Точность определения константы распределения зависит от разности $(C_i^{(B)} - C_{i+1}^{(B)})$. Чем меньше разность, тем больше ошибка. Ошибка будет минимальной, если эксперимент спланирован так, что выполняется условие $(C_i^{(B)} \gg C_{i+1}^{(B)})$. При $K \approx 1$ это условие соблюдается, если $V_B \gg V_{орг}$. Значит, можно провести максимум два последовательных экстрагирования. Поэтому для изучаемой системы наиболее оптимальным является условие $V_B = V_{орг}$.

Экспериментальная часть

Для работы необходимы: делительная воронка на 100 мл, мерный цилиндр на 50 мл, четыре колбочки по 100 мл (рис. 1), колба на 250-300 мл, бюретка на 50 мл, пипетка на 20 мл, 0,4-0,5 моль/л раствор уксусной кислоты в изоамиловом спирте, 0,1н раствор щелочи, фенолфталеин.

Перед проведением опытов необходимо при помощи воды проверить на герметичность кран и стеклянную пробку делительной воронки. Изоамиловый спирт в количестве 40 мл с растворенной уксусной кислотой

вливают в делительную воронку, добавляют 40 мл воды, насыщенной изоамиловым спиртом и проводят экстракцию.

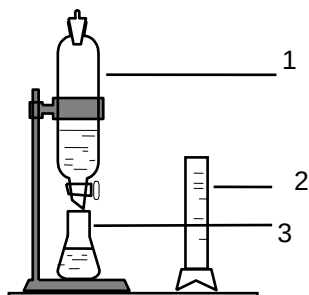


Рис. 1. Прибор для измерения коэффициента распределения: 1 – делительная воронка; 2 – мерный цилиндр; 3 – колба

Воду, насыщенную изоамиловым спиртом, получают, смешивая воду и изоамиловый спирт без уксусной кислоты и проводя все нижеописанные операции 1-3. Экстрагирование проводят 4 – 5 раз. Водный слой после каждого экстрагирования объединяют с предыдущими порциями, сливая его в колбу на 250-300 мл.

Последовательность операций при выполнении экстракции

1. Закрыв делительную воронку стеклянной пришлифованной пробкой, правой рукой берутся за горлышко с пробкой, а левой – за кран так, чтобы суженная часть конуса помещалась в ладони, а пальцем можно было бы свободно поворачивать кран. Если держать в ладони сам корпус делительной воронки, то тепло руки повысит давление паров растворителя в воронке, в результате чего пробка и кран могут выскочить.

2. Делительную воронку поворачивают сливной трубкой кверху и осторожно приоткрывают кран. После сброса избыточного давления дают возможность жидкости, которая увлекается струей паров в сливную трубку, стечь обратно в воронку. Закрыв кран, воронку несколько раз встряхивают и снова открывают кран. Интенсивное встряхивание и выравнивание давления в делительной воронке с атмосферным давлением повторяют несколько раз для обеспечения достижения равновесия фаз.

3. Укрепив делительную воронку на штативе, ожидают разделения фаз. Открывают пробку и сливают нижнюю (водную) фазу в колбочку. Верхнюю фазу оставляют в воронке.

Затем в делительную воронку добавляют тот же (40 мл) объем воды, насыщенной изоамиловым спиртом, снова повторяют описанные выше операции 1-3. Экстрагирование проводят 4 – 5 раз. Из слитой каждый раз водной фазы берут пробы по 20 мл и титруют 0,1н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Результаты титрования записывают в табл. 1. По формуле (6) вычисляют **К** и делают выводы: остается ли **К** постоянным, независимым от концентрации уксусной кислоты; если нет, то почему. Сравнивают полученное значение константы распределения с литературными значениями. Обязательно указывают библиографические данные литературного источника.

Таблица 1

 $C_{\text{щелочи}} =$ $V_{\text{орг}} =$ $V_B =$

№, экстрагирования	Объем, мл		$C_i^{(B)}$	К
	Аликвоты водной фазы	щелочи		
1.				

Вопросы к защите работы.

1. Что такое экстракция?
2. Почему уксусная кислота распределяется между водой и изоамиловым спиртом.
3. Какие факторы могут ускорить переход кислоты в изоамиловый спирт.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ: РАСТВОР ПАВ - ВОЗДУХ

Цель работы: на основании изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции определить постоянные уравнения Шишковского, рассчитать предельное значение удельной адсорбции ПАВ, площадь, занимаемую одной молекулой и ее длину.

Сущность работы: С ростом концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение раствора резко снижается. Наиболее простым способом измерения поверхностного натяжения является капельный метод.

Он основан на том, что капля жидкости, висющая на горизонтальной поверхности сталагмометра отрывается от нее в тот момент, когда ее вес уравновешивается силой, равной произведению поверхностного натяжения на длину окружности основания капли. Чем меньше поверхностное натяжение жидкости, тем мельче капли и больше их число. По числу капель для растворов с разной концентрацией определяют величину поверхностного натяжения.

Оборудование и реактивы.

1. Сталагмометр – 1 шт.;
2. колба коническая объемом 50 мл – 4шт.;
3. стакан химический объемом 100 мл – 1шт.;
4. стакан химический объемом 250 мл – 1шт.;
5. мерная пипетка объемом 20 мл – 1 шт.;
6. резиновая груша или шприц – 1 шт.;
7. растворы ПАВ для исследований (наименование и концентрация раствора ПАВ указана на емкости с реактивом).

Выполнение работы.

1. Приготовить 5 растворов ПАВ, по заданию преподавателя;
2. Взять четыре мерные колбы емкостью 50 мл.
3. в химический стакан объемом 100 мл отлить некоторое количество раствора ПАВ, заданного преподавателем;
4. в колбу № 1 мерной пипеткой отобрать 40 мл исходного раствора ПАВ и перемешивают;
5. отобрать из колбы №1 20 мл раствора ПАВ, перенести в колбу № 2 прилить 20 мл воды дистиллированной, перемешать;
6. отобрать из колбы № 2 20 мл раствора ПАВ, перенести в колбу № 3 добавив 20 мл воды, перемешать;
7. отобрать из колбы № 3 20 мл раствора ПАВ, перенести в колбу №4 прилить 20 мл воды, перемешать;
8. Таким образом в наличии 5 растворов ПАВ: стакан с исходным раствором и 4 колбы, в которых концентрация уменьшается в 2 раза.

Определить водяное число стагагмометра №:

отобрать порцию воды в прибор;

сосчитать сколько капель прокапает при движении мениска жидкости от верхней риски до нижней.

Повторить 2-3 раза.

Определить количество капель N для каждого раствора, начиная с самого разбавленного. Каждый опыт повторить 2-3 раза.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Наименование ПАВ и его химическая формула
2. Концентрация раствора ПАВ
3. Таблица экспериментальных данных

№	Проба	Число капель		
		N_1	N_2	$N_{\text{среднее}}$
1	H ₂ O			
2	C/16			
3	C/8			
4	C/4			
5	C/2			
6	C			

Обработка экспериментальных данных

1. Вычислить для каждого опыта величину поверхностного натяжения σ по

$$\sigma = \sigma_0 \frac{dN_0}{d_0 N}$$

уравнению:

2. где σ_0 и d_0 – поверхностное натяжение и плотность чистой воды – взять из приводимой ниже таблицы; N_0 – водяное число сталагмометра; d и N – плотность и число капель исследуемого раствора ПАВ.
3. Плотность и поверхностное натяжение воды

T, K	$\sigma_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Дж/м}^2$	$d_0 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	T, K	$\sigma_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Дж/м}^2$	$d_0 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$
287	73,64	0,9993	293	72,75	0,9982
288	73,40	0,9991	294	72,59	0,9980
289	73,34	0,999	295	72,44	0,9978
290	73,19	0,9988	296	72,28	0,9976
291	73,05	0,9984	297	72,18	0,9973
292	72,90	0,9983	298	71,97	0,9971

и определить среднее значение поверхностного натяжения

2. Полученные результаты занести в таблицу:

№	$C \cdot 10^{-3}, \text{ моль/м}^3$	$\sigma_1 \cdot 10^{-3}, \text{ Дж/м}^2$	$\sigma_2 \cdot 10^{-3}, \text{ Дж/м}^2$	$\sigma_{\text{ср}} \cdot 10^{-3}, \text{ Дж/м}^2$
0				σ_0
1				
2				

3. Построить график изотермы поверхностного натяжения $\sigma_{\text{ср}} = f(C)$.

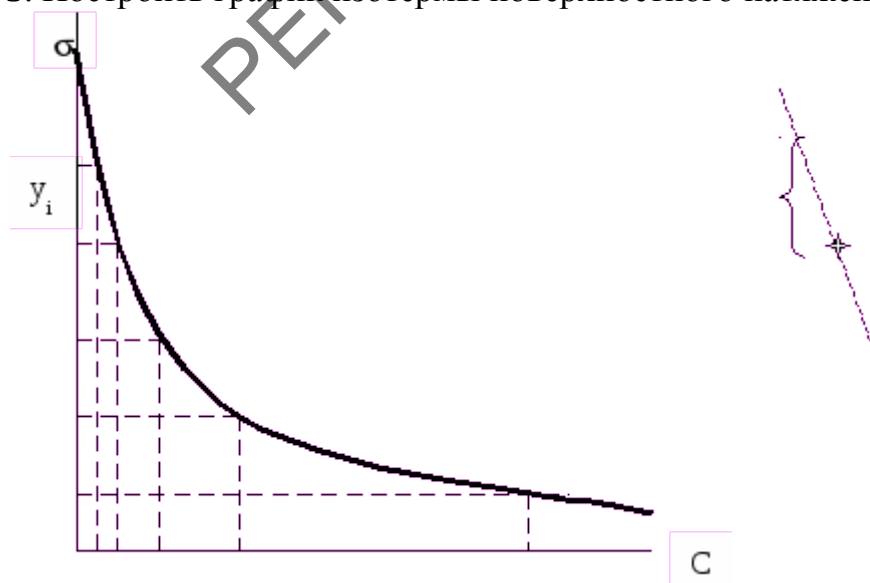


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения.

Определить постоянные уравнения Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_i = a \ln(bC_i + 1).$$

Разделить график, начиная с σ_0 по оси ординат на 4-5 равных участка. Определить по графику концентрации ПАВ, соответствующие выбранным значениям σ .

Вычислить значения K как минимум для трех выбранных точек и по

$$K_n = \frac{C_{n+2} - C_{n+1}}{C_{n+1} - C_n}$$

уравнению:

и найти K_{cp} .

Рассчитать постоянную a уравнения Шишковского (характеризует предельную

$$a = \frac{\Delta\sigma_i}{\ln K_{cp}}$$

адсорбцию ПАВ на поверхности):

Вычислить постоянную b (характеризует адсорбционную способность вещества в разбавленных растворах) для каждой концентрации (определенной

$$b_n = \frac{K_{cp}^n - 1}{C_n}$$

графически)

и взять среднее арифметическое значение.

Определить значения удельной адсорбции Γ_n для всех концентраций раствора.

Для значений концентрации ПАВ провести касательные к зависимости $\sigma_{cp} = f(C)$ до пересечения в ось ординат и найти величину y_n (см. рис. 1)

$$\Gamma_n = \frac{y_n}{RT}$$

Рассчитать значения Γ_n по уравнению:

Результаты занести в таблицу:

№	$C \cdot 10^{-3}$, моль/л	$\sigma_{cp} \cdot 10^3$, Дж/м ²	Γ , моль/м ²	$-y_n/C_n$, Дж/моль

Построить изотерму адсорбции в координатах $\Gamma = f(C)$ и определить графически предельное значение удельной адсорбции Γ_∞ .

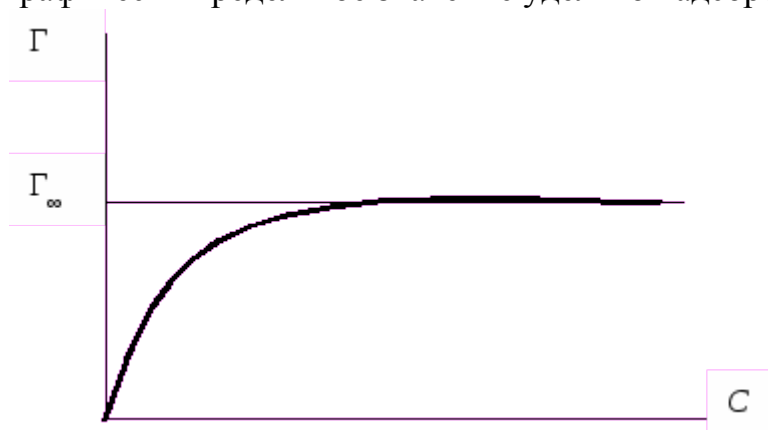


Рис. 16. Изотерма адсорбции Гиббса

Рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ по

$$S_M = \frac{RT}{aN_a}$$

уравнению:

$$l_M = \frac{\Gamma_\infty M}{d},$$

Рассчитать длину молекулы по уравнению:

где M – молярная масса ПАВ, г/моль. Плотности ПАВ

ПАВ	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
Амиловый спирт	0,8144
Изоамиловый спирт	0,8120
Бутиловый спирт	0,8078
Изобутиловый спирт	0,8030
Пропиловый спирт	0,8035
Изопропиловый спирт	0,7855

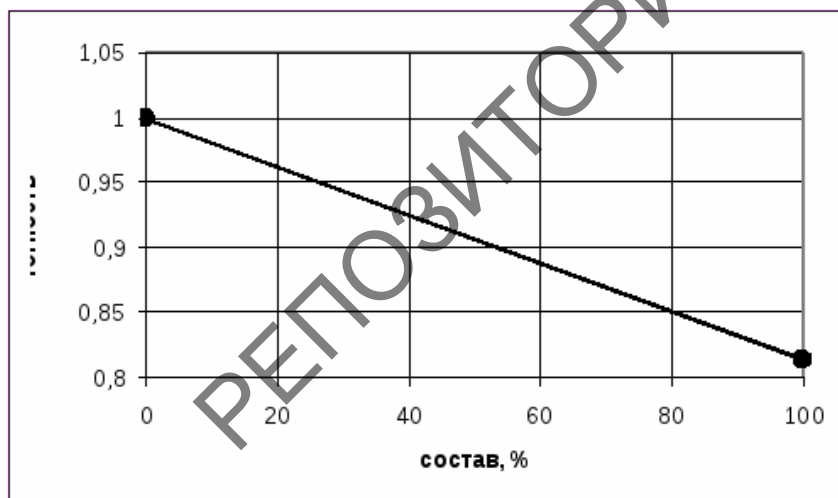


Рис. 2. График для определения плотности раствора ПАВ (на примере амилового спирта)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА .11

Исследование молекулярной адсорбции растворенного вещества из растворов на активированном угле

Цель работы: Построить изотерму адсорбции, проверить применимость к ней уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра, оценить удельную поверхность активированного угля.

Сущность работы: для границы раздела «твердое тело – раствор ПАВ» возможно прямое экспериментальное определение удельной адсорбции, например, статическим методом. В статическом методе определяют концентрацию исходного раствора, перемешиванию навески адсорбента в каждом растворе в течение определенного времени, необходимого для установления адсорбционного равновесия, фильтрованию и определению равновесной концентрации растворенного вещества в фильтратах

Оборудование и реактивы.

1. Перемешивающее устройство;
2. бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
3. мерная пипетка объемом 5 мл – 1 шт.;
4. колбы конические объемом 50 мл – 6 шт.;
5. стакан химический объемом 150 мл – 1 шт.;
6. стакан химический объемом 50 мл – 1 шт.;
7. воронка химическая - 4 шт.;
8. фильтр беззольный «белая лента» – 4 шт.;
9. гидроксид натрия – 0,1 М.
10. раствор; фенолфталеин;
11. Карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная).

Выполнение работы

1. Получить у преподавателя раствор кислоты.
2. Отобрать пробу кислоты в химический стакан объемом 150 мл
3. Приготовить 4 раствора путем последовательного разведения в 2 раза: в круглые колбы №№ 2, 3, 4 отобрать мерной пипеткой по 50 мл дистиллированной воды; в колбу № 1 и 2 мерной пипеткой объемом 50 мл поместить по 50 мл исходного раствора кислоты; из колбы №2 50 мл раствора перенести в колбу №3 и перемешать; из колбы №3 50 мл раствора перенести в колбу №4; из колбы №4 отобрать 50 мл раствора и выбросить.
4. В каждую колбу с приготовленными растворами высыпать по навеске 2 г активированного угля.
5. Колбы поставить на перемешивающее устройство на 15 минут.
6. Осторожно слить растворы через бумажный фильтр в конические колбы под теми же номерами, стараясь, чтобы основная масса угля осталась в колбе
7. Определить концентрацию кислоты в исходном C_0 и равновесных C^* растворах по следующей методике.
Определить концентрацию кислоты в растворе.
В конические колбы отобрать по 5 мл пробы, прилить 2-3 капли индикатора – фенолфталеина и титровать пробы кислоты раствором гидроксида натрия до перехода окраски фенолфталеина от бесцветной к малиновой, сохраняющейся при перемешивании в течение 30 с.

Содержание протокола лабораторной работы

Масса навески угля $g = \dots\dots\dots$ г

Концентрация раствора щелочи $C_{(\text{NaOH})} = \dots\dots\dots$ М

Слабый электролит (название и химическая формула)

Результаты анализа проб:

№ пробы	V_a , мл	$V_{1(\text{NaOH})}$, мл	$V_{2(\text{NaOH})}$, мл	$V_{\text{ср}(\text{NaOH})}$, мл
исходная	5			
1	5			
2	5			
3	5			
4	5			

Обработка результатов эксперимента

1. Заполнить таблицу

№	Концентрация раствора, моль/л	ΔC , моль/л	Γ , моль/кг	C/Γ	$\lg C$	$\lg \Gamma$	$1/C$	$1/\Gamma$
	C_0 C^*							

C_0, i рассчитывают по результатам титрования ($C_{0,2} = C_0/2$, $C_{0,3} = C_0/4$ и т. д.).*

$$C_K = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_a}$$

вычисляют по результатам титрования

$$\Delta C = C_{0,i} - C^*.$$

Удельную адсорбцию растворенного вещества Γ вычисляют по уравнению:

$$\Gamma = \frac{\Delta C V}{m_s},$$

где V – объем кислоты, взятый на адсорбцию, л; m_s – навеска адсорбента (активированного угля), кг

2. Построить изотерму удельной адсорбции кислоты в координатах $\Gamma = f(C)$.

3. Построить изотерму адсорбции Фрейндлиха

$$\lg \Gamma = \lg a + (1/n) \lg C$$

(линейная зависимость $\lg \Gamma = f(C)$) и вычислить коэффициенты уравнения Фрейндлиха.

4. Построить зависимость в координатах

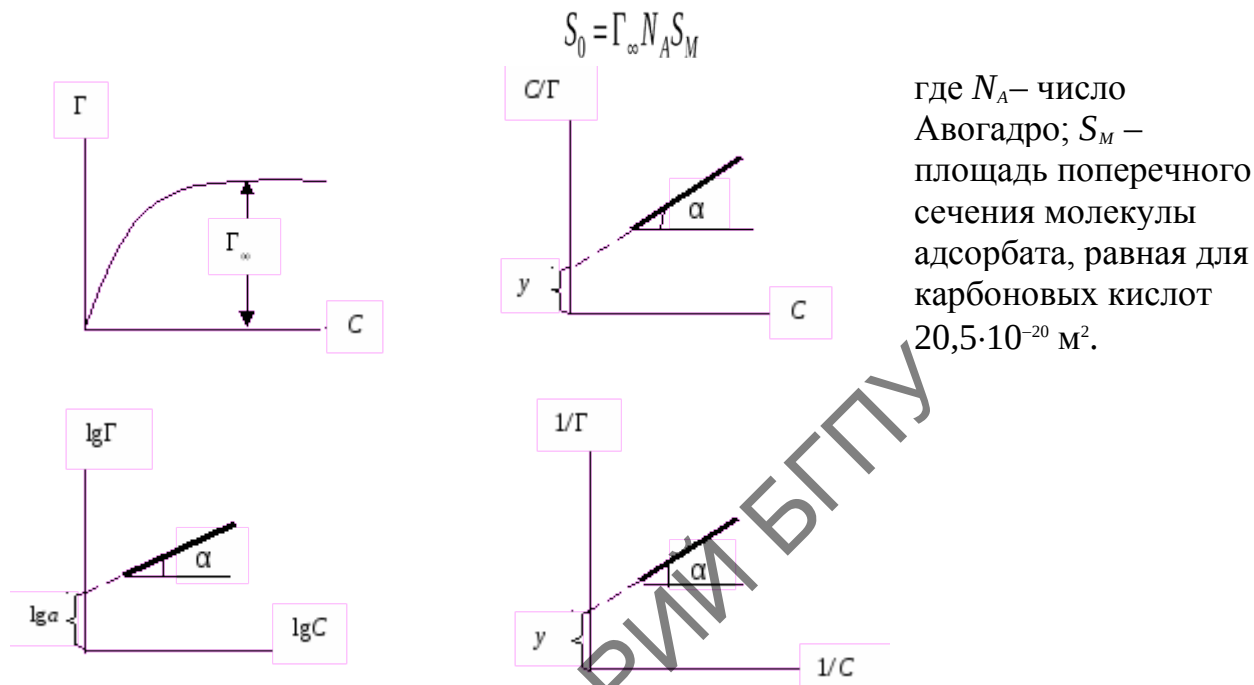
$$C/\Gamma = f(C) \text{ и } 1/\Gamma = f(1/C) \text{ (изотерма адсорбции по Ленгмюру } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \text{)}$$

5. Определить константы уравнения Ленгмюра Γ_{∞} и K по графику

$$C/m = f(C): \quad \Gamma_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}; K = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{y} \quad \text{или по графику } 1/\Gamma = f(1/C):$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{y}; K = \frac{y}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

6. Оценить удельную поверхность активированного угля по уравнению:



Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные.
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

Вопросы к защите работ.

1. Что такое адсорбция?
2. Почему уксусная кислота адсорбируется на поверхности угля.
3. Как влияет температура на адсорбцию веществ на угле.
4. Что такое поверхностная активность веществ и как она влияет на адсорбцию?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Цель работы. Получить лиофобные золи. Составить формулу мицеллы.

Сущность метода. По заданию преподавателя получить лиофобный золь методом физической или химической конденсации и определить коагулирующее действие различных электролитов.

Оборудование и реактивы.

1. цилиндр мерный объемом 200мл – 1шт.;
2. колба мерная объемом 200мл – 6 шт.;
3. капельница – 3 шт.;
4. химический стакан 250-300мл – 6шт.;
5. мерная пипетка объемом 20мл – 2шт.;
6. мерная пипетка объемом 15мл – 1шт.;
7. пипетка мерная объемом 10мл – 1шт.;
8. пипетка мерная объемом 5мл – 1шт.;
9. пипетка градуированная (или бюретка) объемом 10мл – 1шт.;
10. пипетка градуированная объемом 5мл – 3шт.;
11. пипетка градуированная объемом 1мл – 4шт.;
12. хлорид железа (III) – раствор концентрацией 10%;
13. хлорид железа (III) – насыщенный раствор;
14. гексацианоферрат (II) калия – раствор концентрацией 20%;
15. сульфат кобальта – раствор концентрацией 0,1%;
16. сульфат меди (II) – раствор концентрацией 10%;
17. тиосульфат натрия – 0,01М. раствор;
18. ортофосфорная кислота – разбавленная 1:50;
19. карбонат аммония – раствор, концентрацией 20%;
20. хлорид алюминия – раствор, концентрацией 3%;
21. хлорид хрома (III) – раствор, концентрацией 2%.

Выполнение работы.

Опыт 1. Золь гидроксида железа (III). В круглодонную колбу объемом 250 – 300 мл мерным цилиндром отмерить 200 мл дистиллированной воды, поместить колбу с водой на колбонагреватель, довести до кипения и при помощи мерной пипетки добавить постепенно при перемешивании 10 мл раствора хлорида железа (III) концентрацией 10%. При этом хлорид железа энергично гидролизруется по трем ступеням. Молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красного цвета.

Опыт 2. Золь берлинской лазури (положительный). 0,1мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрацией 20% поместить в колбу объемом 50мл и довести дистиллированной водой до метки. Колбу плотно закрыть пробкой. Раствор тщательно перемешать, переворачивая колбу и встряхивая не менее 30 раз. Раствор перелить в химический стакан объемом 100 мл. К полученному раствору добавить при перемешивании 1 – 2 капли насыщенного раствора хлорного железа. Образуется прозрачный синего цвета золь берлинской лазури – гексацианоферрат (II) железа (III).

Опыт 3. Золь берлинской лазури (отрицательный). Градуированной пипеткой объемом 1мл отобрать 0,2 мл насыщенного на холоде раствора хлорида железа (III), поместить в мерную колбу объемом 100 мл и довести до метки дистиллированной водой. Колбу плотно закрыть пробкой. Раствор тщательно перемешать, переворачивая колбу и встряхивая не менее 30 раз. К полученному раствору при перемешивании при помощи пипетки объемом 1 мл прибавить 1 – 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрацией 20%.

Опыт 4. Золь гексацианоферрата (II) кобальта (II). 1мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрацией 20% поместить в колбу объемом 200 мл и довести

дистиллированной водой до метки. Колбу плотно закрыть пробкой. Раствор тщательно перемешать, переворачивая колбу и встряхивая не менее 30 раз. При помощи градуированной пипетки или бюретки объемом 10 мл медленно прибавить 6 – 7 мл раствора сульфата кобальта концентрацией 0,1%. Образуется золь гексацианоферрата (II) кобальта (II) зеленого цвета.

Опыт 5. Золь гексацианоферрата (II) меди (II). 1 мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ концентрацией 20 % поместить в колбу объемом 200 мл и довести дистиллированной водой до метки. Колбу плотно закрыть пробкой. Раствор тщательно перемешать, переворачивая колбу и встряхивая не менее 30 раз. Добавить при перемешивании 3 – 4 капли раствора сульфата меди (II). Образуется золь гексацианоферрата (II) меди (II) красно-бурого цвета.

Опыт 6. Гидрозоль серы (зависимость окраски от степени дисперсности). В пробирку мерной пипеткой отобрать 15 мл 0,1М. раствора тиосульфата натрия и при помощи мерной пипетки добавить 5 мл раствора ортофосфорной кислоты. Перемешать. По реакции $3Na_2S_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2Na_3PO_4 + 3S + 3SO_2 + H_2O$ образуется отрицательно заряженный золь, частицы которого в указанном растворе самопроизвольно укрупняются. В результате при интенсивном освещении пробирки с золем можно наблюдать постепенное изменение его окраски от желтой до голубой, затем происходит его явная коагуляция.

Опыт 7. Золь гидроксида алюминия. В мерную колбу объемом 50 мл мерной пипеткой отобрать 4 мл раствора карбоната аммония концентрацией 20%, довести дистиллированной водой до метки. Колбу плотно закрыть пробкой. Раствор тщательно перемешать, переворачивая колбу и встряхивая не менее 30 раз. К раствору добавить при перемешивании 0,1мл раствора хлорида алюминия концентрацией 30 %. Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

Опыт 8. Золь гидроксида хрома (III). В мерную колбу объемом 50 мл мерной пипеткой отобрать 5мл раствора карбоната аммония концентрацией 20%, довести дистиллированной водой до метки. Колбу плотно закрыть пробкой. Раствор тщательно перемешать, переворачивая колбу и встряхивая не менее 30раз.. К раствору добавить при перемешивании 1мл раствора соли хрома (хлорида или сульфата). Образуется мутно-зеленый золь гидроксида хрома (III).

Содержание протокола лабораторной работы

1. Указать использованные реактивы и оборудование
2. Записать наблюдения при получении золь и при их стоянии во время занятия.

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные
5. Обработка экспериментальных данных: уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, формулы мицелл; какие ионы будут обладать наибольшим коагулирующим действием в каждом случае?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14.

Определение порога коагуляции визуальным методом

Цель работы: получить лиофобный золь и экспериментально определить порог его коагуляции различными электролитами.

Сущность метода. Минимальная концентрация электролита, начиная с которой за определенный промежуток времени в коллоидном растворе наблюдается видимый эффект коагуляции (изменение цвета, помутнение, появление хлопьевидного осадка) называется порогом коагуляции или критической концентрацией $C_{кр}$. Эта величина служит сравнительной мерой агрегативной устойчивости дисперсной системы и коагулирующей способностью ионов электролита. В соответствии с правилом Шульце-Гарди пороги коагуляции уменьшаются с увеличением заряда иона-коагулянта и, согласно теории Дерягина-Ландау обратно пропорционально шестой степени этого заряда.

Оборудование и реактивы.

1. колбонагреватель;
2. цилиндр мерный объемом 200мл – 1 шт.;
3. колба мерная объемом 200мл – 6шт.;
4. химический стакан 250-300мл – 6 шт.;
5. мерная пипетка объемом 20мл – 2шт.;
6. мерная пипетка объемом 15мл – 1шт.;
7. пипетка мерная объемом 10мл – 1шт.;
8. пипетка мерная объемом 5мл – 1шт.;
9. пипетка градуированная (или бюретка) объемом 10мл – 1шт.;
10. пипетка градуированная объемом 5мл – 3шт.;
11. пипетка градуированная объемом 1мл – 4шт.;
12. хлорид железа (III) – раствор концентрацией 10%;
13. хлорид железа (III) – насыщенный раствор;
14. гексацианоферрат (II) калия – раствор концентрацией 2%;
15. сульфат кобальта – раствор концентрацией 0,1%;
16. сульфат меди (II) – раствор концентрацией 10%;
17. тиосульфат натрия – 0,1М. раствор;
18. карбонат аммония – раствор, концентрацией 20%;
19. хлорид алюминия – раствор, концентрацией 30%;
20. хлорид хрома (III) – раствор, концентрацией 2%;
21. штатив для пробирок – 3 шт.; пробирки – 18шт. (3х6);
22. хлорид натрия – 4М раствор;
23. хлорид калия – 4М раствор;
24. сульфат натрия – 0,05М раствор;
25. сульфат калия – 0,05М раствор;
26. хлорид кальция – 0,05М раствор;
27. хлорид бария – 0,05М раствор.

Выполнение работы.

I. Приблизительное определение порога коагуляции

1. По заданию преподавателя приготовить один из золей, описанных в лабораторной работе получение золей.
2. Выбрать набор электролитов для исследования коагуляции. Типовой набор схематично можно записать как Me_2An ; MeAn ; MeAn_2 – чтобы исследовать влияние заряда катиона с одной стороны и влияние заряда аниона с другой. Согласовать свой выбор с преподавателем.
3. Определить приблизительное значение порога коагуляции. Для исследования коагулирующего влияния каждого электролита потребуется 6 пробирок объемом не менее 10 мл.

Описанные ниже действия выполнить для золя и трех электролитов, определенных в п.п. 1 и 2.

4. Расположить чистые сухие пробирки в ряд в штативе.
5. Методом последовательного разведения приготовить 5 растворов. Концентрация раствора в каждой последующей пробирке должна быть в 5 раз меньше, чем в предыдущей. Для этого:

в пробирки № 1 – 5 отмерить пипеткой по 5 мл дистиллированной воды;

в пробирку № 6 отобрать 5 мл раствора электролита;

из пробирки № 6 в пробирку № 5 отмерить 1 мл раствора, закрыть пробирку пробкой и перемешать;

из пробирки № 5 в пробирку № 4 отмерить 1 мл раствора, закрыть пробирку пробкой и перемешать;

из пробирки № 4 в пробирку № 3 отмерить 1 мл раствора, закрыть пробирку пробкой и перемешать;

из пробирки № 3 в пробирку № 2 отмерить 1 мл раствора, закрыть пробирку пробкой и перемешать;

из пробирки № 2 отобрать 1 мл раствора и выбросить.

Во все 6 пробирок добавить по 5 мл приготовленного золя.

Перемешать содержимое каждой пробирки.

Отметить факт коагуляции в каждой пробирке (контрольное время начала коагуляции – 15-20 мин)

. Уточнение значения порога коагуляции

Приготовить по 50 мл растворов электролитов, использованных в первой части работы концентрацией $C_{\min}$, используя для этой цели мерные колбы объемом 50 мл и градуированные пипетки по следующей схеме.

Рассчитать точное значение $C_{\min}$, исходя из концентрации соли, указанной на емкости с электролитом и данных по разведению в соответствии с таблицей экспериментальных данных.

Объем электролита, необходимый для приготовления раствора с концентрацией C_{mi} определить по формуле:

$$V_{\text{эл}} = \frac{C_{\min} \cdot 50}{C_{\text{эл}}},$$

Где $C_{\text{эл}}$ – концентрация электролита, указанная на емкости с раствором данной соли, 50 – объем мерной колбы, в которой будет готовиться раствор.

При помощи градуированной пипетки в колбу объемом 50 мл отобрать рассчитанный объем раствора соли, долить объем мерной колбы

дистиллированной водой до метки, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать, переворачивая и встряхивая колбу не менее 30 раз.

2. Пробирки с номерами 2 – 6 вымыть и просушить.

3.

Приготовить серию растворов по следующей схеме	1	2	3	4	5	6

$V_{эл}, \text{ мл}$	0	1	2	3	4	5

$V(\text{H}_2\text{O}), \text{ мл}$	5	4	3	2	1	0

4. Содержимое пробирок перемешать.

5. В каждую пробирку прилить по 5 мл исследуемого золя.

6. Отметить факт коагуляции в каждой пробирке (контрольное время начала коагуляции – 15-20 мин).

Содержание протокола лабораторной работы

Приблизительное определение порога коагуляции

Название золя.

Электролит 1:

Наименование: _____

Химическая формула: _____

Концентрация раствора $C_{эл} =$ _____

Электролит 2

Наименование: _____

Химическая формула: _____

Концентрация раствора $C_{эл} =$ _____

Электролит 3:

Наименование: _____

Химическая формула: _____

Концентрация раствора $C_{эл} =$ _____

Таблица экспериментальных данных для приблизительного определения порога коагуляции.

№	Условная концентрация	Факт коагуляции (да/нет)		
		Me_2An	MeAn	MeAn_2
1	0 (H_2O)			
2	$C_{эл}/625$			
3	$C_{эл}/125$			
4	$C_{эл}/25$			
5	$C_{эл}/5$			
6	$C_{эл}$			

II. Уточнение значения порога коагуляции

Электролит 1:

Наименование _____

Формула: _____

$C_{\min} = C_{\text{эл.}}/P$, где P – величина разведения

$V_{\text{эл.}} =$ _____, мл

Электролит 2:

Наименование _____

Формула: _____

$C_{\min} = C_{\text{эл.}}/P$, где P – величина разведения

$V_{\text{эл.}} =$ _____, мл

Электролит 3:

Наименование _____

Формула: _____

$C_{\min} = C_{\text{эл.}}/P$, где P – величина разведения

$V_{\text{эл.}} =$ _____, мл

Таблица экспериментальных данных для уточнения значения порога коагуляции

№	Условная концентрация	Факт коагуляции (да/нет)		
		Me ₂ An	MeAn	MeAn ₂
1	0 (H ₂ O)			
2	0,2C _{min}			
3	0,4C _{min}			
4	0,6C _{min}			
5	0,8C _{min}			
6	C _{min}			
Λ				

Обработка результатов эксперимента

Приблизительное определение порога коагуляции

- Используя данные таблицы 1 для каждого электролита оценить значение

$$C'_{\text{кр}} = \frac{C_{\min} V_{\text{эл.}}}{V_{\Sigma}}$$

порога коагуляции по формуле

где $C_{\min}$ – минимальная концентрация соли, при которой еще возможен процесс коагуляции; $V_{\text{эл.}}$ – объем раствора электролита (5 мл); V_{Σ} – общий объем системы в пробирке (10 мл).

- Используя данные таблицы 2 вычислить точное значение порога

$$C_{\text{кр}} = \frac{C_{\min} V_{\text{эл.}}}{V_{\Sigma}}$$

коагуляции

- По данным точных значений порога коагуляции заполнить таблицу

4. Составить формулу мицеллы исследованного золя.
5. Проверить правило Шульце-Гарди и соответствие результатов эксперимента

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15.

Изучение коагуляции гидрозоль железа

Цель работы: синтез гидрозоль гидроксида железа конденсационным методом, определение порога электролитной коагуляции золя и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона.

Сущность работы. Гидрозоль гидроксида железа синтезируют методом конденсации, путем проведения реакции гидролиза хлорида железа при 100°C: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$. Агрегативная устойчивость золя гидроксида железа обеспечивается наличием на поверхности дисперсных частиц двойных электрических слоев. Формулу мицеллы ионостабилизированного золя гидроксида железа можно записать следующим образом: $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \cdot m\text{Fe}^{3+} \cdot 3(m-x)\text{Cl}^-\} 3x\text{Cl}^-$

В процессе коагуляции высокодисперсного золя гидроксида железа образуются сравнительно небольшие по размерам седиментационно устойчивые агрегаты, поэтому исследования коагуляции частиц $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ удобнее проводить с помощью турбидиметрического метода. Применимость этого метода основывается на сильной зависимости интенсивности ослабления светового потока от размеров частиц. При коагуляции частиц ослабление света увеличивается, следовательно, растет кажущаяся оптическая плотность.

Оборудование и реактивы.

Фотоэлектроколориметр; кюветы стеклянные толщиной 1 см – 2 шт.; салфетки;

электрическая плитка или колбонагреватель;

круглая колба объемом 250 мл – 1шт.;

колба коническая объемом 50мл – 10шт.;

градуированная пипетка объемом 10мл – 1шт.;

градуированная пипетка объемом 5 мл – 2шт.;

мерная пипетка объемом 10 мл – 1шт.;

хлорид железа (III) – раствор, концентрацией 2 %;

сульфат натрия – раствор, концентрацией 0,0125M;

ацетат натрия – раствор концентрацией 0,5M.

Выполнение работы

1. В колбу с 250 мл кипящей воды мерной пипеткой прилить 10 мл раствора хлорида железа. Образовавшийся золь, красно-коричневого цвета, охладить до комнатной температуры.

2. В 10 пронумерованных колб емкостью 50 мл налить по 10 мл золя, дистиллированную воду и раствор электролита (Na_2SO_4 или CH_3COONa) в следующих объемах:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем воды, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита, мл (Na_2SO_4 или CH_3COONa)	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

3. Выдержать пробы 2-4 минуты.

4. Измерить оптическую плотность золя каждой колбы с помощью КФК-3 на длине волны 365 нм. Раствор сравнения – дистиллированная вода. При измерении оптической плотности действовать в соответствии с инструкцией к прибору.

Содержание протокола лабораторной работы

Наименование электролита и его химическая формула

Концентрация раствора электролита

Зависимость кажущейся оптической плотности золя гидроксида железа от объема добавленного электролита

№ колбы	Объем электролита $V_{\text{эл}}$, мл	Объем воды $V(\text{H}_2\text{O})$, мл	Оптическая плотность золя, D
1	0	10	
2	1,0	9,0	
3	1,5	8,5	
4	2,0	8,0	
5	2,5	7,5	
6	3,0	7,0	
7	3,5	6,5	
8	4,0	6,0	
9	4,5	5,5	
10	5,0	5,0	

Обработка результатов эксперимента.

1. Построить график зависимости $D = f(V_{\text{эл}})$ для Na_2SO_4 или CH_3COONa .

2. По графику найти пороговые объемы электролита $V_{эл}$, вызывающие быструю коагуляцию золя.

3. Рассчитать значение $C_{кр}$, называемую порогом коагуляции

$$C_{кр} = C_{эл} \cdot V_{эл} / V_{\Sigma}$$

Где $C_{эл}$ – концентрация раствора электролита, применяемого для коагуляции, $V_{эл}$ – наименьший объем раствора электролита, V_{Σ} суммарный объем коллоидного раствора с электролитом.

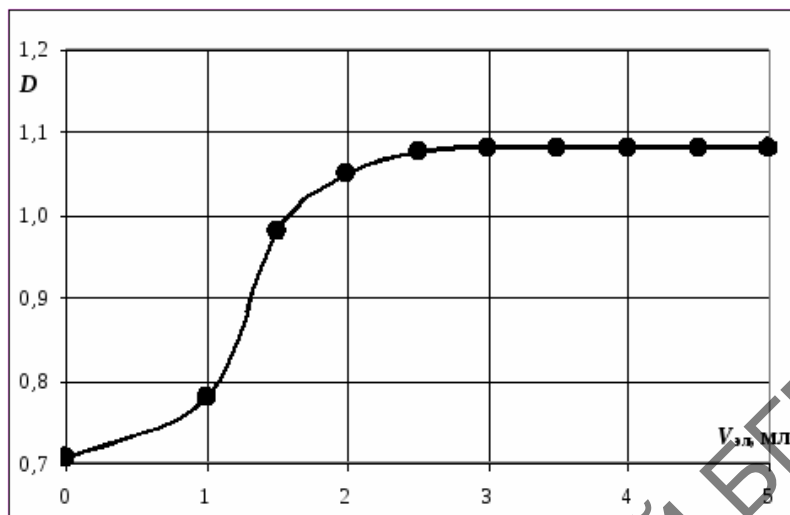


Рис.1. Обработка графической зависимости $D=f(V_{эл})$

4. Сравнить найденные значения $C_{кр}$ для Na_2SO_4 и CH_3COONa и проверить их

соответствие правилу Шульце – Гарди. $C_{кр}^I : C_{кр}^{II} = 1 : \frac{1}{2^6} = 1 : \frac{1}{64}$.

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

ВАРИАНТ 1.

1. Масса соединения равная 1,238 г при $T = 90^{\circ}\text{C}$ и давлении 96 кПа занимает объем 0,5 л. Определите молекулярную массу соединения и формулу вещества.
2. Удельная теплота испарения воды при температуре кипения равна 2253,03 кДж./кг. Чему равна температура кипения водного раствора, содержащего 0,08 моля нелетучего растворенного вещества в 200 мл воды.
3. Для следующей термохимической реакции:
$$4\text{NH}_{3(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{N}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} - 1516,3 \text{ кДж/моль}$$
$$2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} - 483,7 \text{ кДж/моль}$$

Определите теплоту образования аммиака.

4. При стандартных условиях для реакции $2\text{HCl} + \text{Ca} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$ чему равен ΔG реакции, если ΔG для кислоты равен -94,9, а для соли -749,5 кДж/моль:
5. Кажущаяся степень диссоциации КОН в растворе равна 60,%. Чему равна температура кипения раствора едкого калия, содержащего в 100 г воды 14 г КОН.
6. Определите молярную электропроводность 0,1 М раствора нитрата серебра при 25 $^{\circ}\text{C}$, если удельная проводимость этого раствора равна 1,097 ом.м $^{-1}$.

ВАРИАНТ 2.

1. При 18 С удельная электрическая проводимость раствора нитрата магния концентрацией 5% равна 4,38 Ом/м . Плотность его 1,038 г/см³. Чему равна кажущаяся степень диссоциации соли .
2. Для реакции $2 \text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ константа скорости при $T_1 = 600$ К и $T_2 = 645$ К соответственно равны 83,9 и 407 (мин)⁻¹ (кмоль/м³)⁻². Определите чему равна энергия активации.
3. Давление паров жидкого аммиака при -10⁰С 2,907. 10³ Па, при 0⁰С 4,29310³ Па, а при -5⁰С оно равно ?
4. При какой температуре замерзает водный раствор этилового спирта концентрацией 0,4 (40%) (массовая доля.
5. Взбалтывают 1 л воды с 400мл амилового спирта, содержащего 2,5 г йода. Коэффициент распределения йода между спиртом и водой равен 230. Какое количество йода перешло в водный слой .
6. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара при температуре Т равна 5,310³ мин⁻¹. Чему равен период полураспада.

ВАРИАНТ 3.

1. При температуре $100,5^{\circ}\text{C}$ закипает раствор сахара. Какова концентрация этого раствора.
2. Для реакции $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ константа скорости при $T_1 = 600\text{ K}$ и $T_2 = 645\text{ K}$ соответственно равны 83,9 и 407 $(\text{мин})^{-1}(\text{кмоль/м}^3)^{-2}$. Чему равна энергия активации.
3. Если ΔH образования для $\text{Fe}_2\text{O}_3 = -521,8\text{ кДж/моль}$, для CO равно - $110,5\text{ кДж/моль}$, а для CO_2 - $392,5\text{ кДж/моль}$. Чему равен тепловой эффект реакции
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + \Delta H$, при стандартных условиях.
4. Температурный коэффициент реакции $\gamma = 2$. Во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры от 223 до 373 K.
5. Процесс получения хлора окислением хлористого водорода протекает по уравнению:
 $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$.
При смешении 1 моль HCl с 0,48 моль O_2 образуется 0,402 моль Cl_2 .
В системе $P = 1\text{ атм}$ ($1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$), $T = 659\text{ K}$. Найти значение K_p .
6. Рассчитайте изменение энтропии при стандартных условиях
7. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Вариант 1

1. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при V,P-const являются:

a) $\Delta G = 0$ б) $\Delta G < 0$, д) $\Delta H = 0$

2. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при V,T-const являются:

a) $\Delta G = 0$; б) $\Delta F < 0$, в) $\Delta H = 0$

3. Температурная зависимость теплового эффекта при V – const: выражается уравнением Кирхгофа в дифференциальной форме:

a) $\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C$ б) $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$ в) $C = \frac{\delta Q}{dT}$

4. Температурная зависимость константы химического равновесия выражается при V – const:

a) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ б) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ в) $\Delta G = -RT \ln K_p$

5. Температурная зависимость константы химического равновесия выражается при P – const:

a) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ б) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ в) $\Delta G = -RT \ln K_p$

6. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при V,T. const является:

a) $\Delta G < 0$ б) $\Delta A < 0$ в) $\Delta H < 0$

7.

Зависимость между термодинамическими потенциалами и константой химического равновесия при P- const выражается

a) $\Delta G^* = -RT \ln K$, б) $\Delta A^* = -RT \ln K_c$ в) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

8.

Изменение энтропии является критерием протекания самопроизвольного процесса в системе :

a) изолированной б) закрытой в) открытой

9. В процессе фазового превращения (испарение, плавление) энтропия:

изменяется:

a) $\Delta S > 0$ б) $\Delta S < 0$ в) $\Delta S = 0$

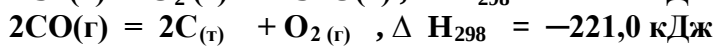
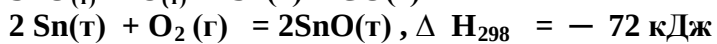
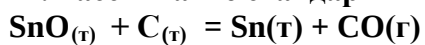
10. Если в реакции $A + 3 B = C$, все компоненты являются газами , то соотношение между K_c и K_p равно:

$$a) K_p = K_c (RT)^{-3}$$

$$б) K_p = K_c RT$$

$$в) K_p = K_c (RT)^2$$

11. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



12. Азот количеством 7 молей при 100°C занимает объем 25 л. При нагревании до 150°C было затрачено 1450 Дж. Определите C_p и конечный объем, если давление газа при этом не изменялось.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ВАРИАНТ 2

1. Температурная зависимость константы химического равновесия выражается при $V - \text{const}$:

а) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

б) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

в) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

2. Зависимость между термодинамическими потенциалами и константой химического равновесия выражается при $P - \text{const}$:

а) $\Delta A^\circ = -RT \ln K_c$

б) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

в) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

3. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при $P, T - \text{const}$ является:

а) $\Delta G < 0$

б) $\Delta A < 0$

в) $\Delta H < 0$

4. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при $V, T - \text{const}$ является:

а) $\Delta G < 0$

б) $\Delta A < 0$

в) $\Delta H < 0$

5. В процессе фазового превращения (испарения, плавления) энтропия:

а) $\Delta S > 0$

б) $\Delta S < 0$

в) $\Delta S = 0$

6.

Установить соответствие. Каждому элементу левого столбца выберите соответствующий элемент правого столбца.

Уравнение

1) $\Delta U = Q - A$

2) $Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$

3) $H = U + pV$

4) $\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_c H_{298}^\circ (\text{исходные}) - \sum \nu_i \Delta_c H_{298}^\circ (\text{продукты})$

7

Уравнение

1) $\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$

2) $dS > \frac{\delta Q}{T}$

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

Название

1) Энтальпия

2) Уравнение Кирхгофа

3) 1 закон термодинамики

4) Закон Рауля

Название

1) 2 закон термодинамики

2) Равновесный процесс

3) Самопроизвольный процесс

4). $dS < \frac{\delta Q}{T}$

4) Не самопроизвольный процесс

8

Уравнение

Название

1) $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

1) Изохорный процесс

2) $\delta Q_V = dU = C_V dT$

2) Изобарный процесс

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

3) При изменении T и V

4) $\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$

4) Энергия Гельмгольца

9

Если в реакции $A + 3B = C$ все компоненты являются газами, то соотношение между K_c и K_p равно:

а) $K_p = K_c (RT)^{-3}$

б) $K_p = K_c RT$

в) $K_p = K_c (RT)^3$

10

При стандартных условиях для реакции $-2HCl + Ca = CaCl_2 + H_2$, ΔG для кислоты равен $-94,9$, а для соли $-749,5$ кДж/моль. Чему равен ΔG реакции.

11. Максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в двухкомпонентной системе равно:

а) 4,3 б) 3,4 в) 2,4

12. Вычислите изменение энтропии при плавлении свинца массой 100 г, если температура плавления свинца $327,4^\circ\text{C}$, а теплота плавления 5485 Дж/моль.

Вопросы по физической химии к зачету.

1. Основные термодинамические понятия и определения.
2. Первый закон термодинамики. Работа расширения при различных процессах.
3. Энтальпия. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания веществ.
4. Теплоемкость.
5. Уравнение Кирхгофа.
6. Второй закон термодинамики. Энтропия. Вычисление изменения энтропии для различных процессов.
7. Постулат Планка.
8. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
9. Самопроизвольное протекание химических реакций. Расчет изменения энергии Гиббса в химических реакциях.
10. Химический потенциал. Активность и летучесть.
11. Термодинамика химического равновесия. Константа химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле-Шателье.
12. Изотерма химической реакции. Равновесие в гетерогенных реакциях.
13. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.
14. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса.
15. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
16. Растворы, их общая характеристика, способы выражения состава растворов.
17. Растворимость твердых веществ и газов в жидкостях.
18. Идеальные растворы, законы Вант-Гоффа, Рауля и Генри.
19. Криоскопия и эбулиоскопия.
20. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости. Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова.
21. Свойства растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разведения Оствальда.
22. Понятие об электролитической теории Дебая-Гюккеля.
23. Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Правило ионной силы.
24. Удельная и эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.
25. Стандартный водородный электрод, стандартный электродный потенциал.
26. Основные понятия химической кинетики.
27. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций.
28. Методы определения порядка реакции.
29. Влияние температуры на скорость реакции.

Ниже дан вариант зачета.

Вариант 1

1. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при V,P-const являются:

a) $\Delta G = 0$ б) $\Delta G < 0$, д) $\Delta H = 0$

2. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при V,T-const являются:

а) $\Delta G = 0$; б) $\Delta F < 0$, в) $\Delta H = 0$

3. Температурная зависимость теплового эффекта при V – const: выражается уравнением Кирхгофа в дифференциальной форме:

а) $\frac{(d\Delta U)}{dT} = \Delta C$ б) $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$ в) $C = \frac{\delta Q}{dT}$

4. Температурная зависимость константы химического равновесия выражается при V – const:

а) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ б) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ в) $\Delta G = -RT \ln K_p$

5. Температурная зависимость константы химического равновесия выражается при P – const:

а) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ б) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ в) $\Delta G = -RT \ln K_p$

6. Критерием вероятного протекания самопроизвольного процесса при V,T. const является:

а) $\Delta G < 0$ б) $\Delta A < 0$ в) $\Delta H < 0$

7.

Зависимость между термодинамическими потенциалами и константой химического равновесия при P- const выражается

а) $\Delta G^* = -RT \ln K_p$ б) $\Delta A^* = -RT \ln K_c$ в) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

8.

Изменение энтропии является критерием протекания самопроизвольного процесса в системе :

а) изолированной б) закрытой в) открытой

9. В процессе фазового превращения (испарение, плавление) энтропия:

энтропия.

а) $\Delta S > 0$ б) $\Delta S < 0$ в) $\Delta S = 0$

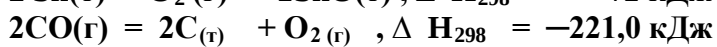
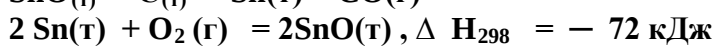
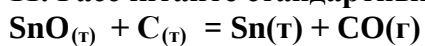
10. Если в реакции $A + 3 B = C$, все компоненты являются газами , то соотношение между K_c и K_p равно:

$$a) K_p = K_c (RT)^{-3}$$

$$б) K_p = K_c RT$$

$$в) K_p = K_c (RT)^2$$

11. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



12. Азот количеством 7 молей при 100°C занимает объем 25 л. При нагревании до 150°C было затрачено 1450 Дж. Определите C_p и конечный объем, если давление газа при этом не изменялось.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Основные вопросы по курсу "Физическая и коллоидная химия"

1. Задачи и разделы физической химии. Основные термодинамические понятия и определения.
2. Первый закон термодинамики. Работа расширения при различных процессах.
3. Энтальпия. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания веществ.
4. Теплоемкость.
5. Уравнение Кирхгофа.
6. Второй закон термодинамики. Энтропия. Вычисление изменения энтропии для различных процессов.
7. Постулат Планка.
8. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
9. Самопроизвольное протекание химических реакций. Расчет изменения энергии Гиббса в химических реакциях.
10. Химический потенциал. Активность и летучесть.
11. Термодинамика химического равновесия. Константа химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле-Шателье.
12. Изотерма химической реакции. Равновесие в гетерогенных реакциях.
13. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.
14. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса.
15. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
16. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.
17. Растворы, их общая характеристика, способы выражения состава растворов.
18. Растворимость твердых веществ и газов в жидкостях.
19. Идеальные растворы, законы Вант-Гоффа, Рауля и Генри.
20. Криоскопия и эбулиоскопия.
21. Диаграммы состояния раствор — пар для бинарных систем. Законы Коновалова, азеотропные смеси.
22. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости. Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова.
23. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем.
24. Трехкомпонентные системы, концентрационный треугольник Гиббса. Метод термического анализа.
25. Свойства растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разведения Оствальда.
26. Понятие об электролитической теории Дебая-Гюккеля.
27. Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Правило ионной силы.
28. Удельная и эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.
29. Подвижность ионов. Закон независимости движения ионов Кольрауша, предельная эквивалентная электропроводность. Аномальная подвижность ионов гидроксидов и гидроксония.
30. Экспериментальные приложения метода измерения электропроводности.
31. Электродные процессы. Понятие о скачках потенциалов и электродвижущей силе (ЭДС).
32. Электрохимические цепи, гальванические элементы.

33. Стандартный водородный электрод, стандартный электродный потенциал.
34. Классификация электрохимических цепей и электродов.
35. Основные понятия химической кинетики.
36. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций.
37. Методы определения порядка реакции.
38. Влияние температуры на скорость реакции.
40. Кинетика сложных реакций.
41. Кинетика гетерогенных химических реакций. Теория активных (бимолекулярных) столкновений.
42. Теория активного комплекса.
43. Катализ: основные положения, гомогенный гетерогенный катализ, активные центры на поверхности катализатора

Коллоидная химия.

1. Особенности коллоидного состояния вещества.
2. Классификация дисперсных систем.
3. Граница раздела фаз. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.
4. Адсорбция.
5. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.
6. Уравнение адсорбции Гиббса.
7. Теории мономолекулярной
8. Теории полимолекулярной адсорбции.
9. Особенности адсорбции ионов на твердых поверхностях.
10. Образование двойного электрического слоя.
11. Методы получения коллоидных систем.
12. Методы очистки коллоидных систем.
13. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.
14. Оптические свойства коллоидных систем.
15. Электрокинетические свойства коллоидных систем.
16. Электрофорез
17. Электроосмос.
18. Строение коллоидных частиц лиофобных золей
19. Электрокинетический потенциал.
20. Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала.
21. Изозлектрическое состояние.
22. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.
23. Коагуляция электролитами.
24. Правило Шульце-Гарди.
25. Защита золей.
26. Леофильные золи.
27. Суспензии.
28. Эмульсии.
29. Пасты.
30. Аэрозоли.
31. Пены.
32. Порошки.
33. Гели

Протокол № 9 от 19.03 2015 г.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Методические указания для решения задач по термодинамике

**для студентов факультета естествознания
по специальности:**

Биология.Химия

Курс 3

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Минск 2013

Составитель:

доцент кафедры химии

Плюгачева Е.И.

Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики - это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что

энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой.

Для описания этих изменений вводят функцию состояния - внутреннюю энергию U и две функции перехода - теплоту Q и работу A . Математическая формулировка первого закона:

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ (дифференциальная форма) (1.1)}$$

$$\Delta U = Q - A \text{ (интегральная форма) (1.2)}$$

Буква δ в уравнении (1.1) отражает тот факт, что Q и A - функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом.

В уравнениях (1.1) и (1.2) знаки теплоты и работы выбраны следующим образом. Теплота считается положительной, если она *передается системе*. Напротив, работа считается положительной, если она совершается *системой* над окружающей средой.

Существуют разные виды работы: механическая, электрическая, магнитная, поверхностная и др. Бесконечно малую работу любого вида можно представить как произведение обобщенной силы на приращение обобщенной координаты, например:

$$\delta A_{\text{мех}} = p \cdot dV; \delta A_{\text{эл}} = \Phi \cdot de; \delta A_{\text{пов}} = \sigma \cdot dW \text{ (1.3)}$$

(Φ - электрический потенциал, e - заряд, σ - поверхностное натяжение, W - площадь поверхности). С учетом (1.3), дифференциальное выражение первого закона можно представить в виде:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \pm \delta A_{\text{немех}} \text{ (1.4)}$$

В дальнейшем изложении немеханическими видами работы мы будем, по умолчанию, пренебрегать.

Механическую работу, производимую при расширении против внешнего давления p_{ex} , рассчитывают по формуле:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV \text{ (1.5)}$$

Если процесс расширения обратим, то внешнее давление отличается от давления системы (например, газа) на бесконечно малую величину: $p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} - dp$ и в формулу (1.5) можно подставлять давление самой системы, которое определяется по уравнению состояния.

Проще всего рассчитывать работу, совершаемую идеальным газом, для которого известно уравнение состояния $p = nRT / V$ (табл. 1).

Таблица 1. Работа идеального газа в некоторых процессах расширения $V_1 \rightarrow V_2$:

Процесс	A
Расширение в вакуум	0
Расширение против постоянного внешнего давления p	$p (V_2 - V_1)$
Изотермическое обратимое расширение	$nRT \ln(V_2/V_1)$
Адиабатическое обратимое расширение	$nC_V(T_1 - T_2)$

При обратимом процессе совершаемая работа максимальна.

Теплота может переходить в систему при нагревании. Для расчета теплоты используют понятие *теплоемкости*, которая определяется следующим образом:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.6)$$

Если нагревание происходит при постоянном объеме или давлении, то теплоемкость обозначают соответствующим нижним индексом:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V; \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p. \quad (1.7)$$

Из определения (1.6) следует, что конечную теплоту, полученную системой при нагревании, можно рассчитать как интеграл:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.8)$$

Теплоемкость - экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах приведены значения теплоемкости при 298 К и коэффициенты, описывающие ее зависимость от температуры. Так, при комнатной температуре для одноатомных идеальных газов мольная теплоемкость $C_V = 3/2 R$, для двухатомных газов $C_V = 5/2 R$.

Теплоемкость определяется через теплоту, переданную системе, однако ее можно связать и с изменением внутренней энергии. Так, при постоянном объеме механическая работа не совершается и теплота равна изменению внутренней энергии: $\delta Q_V = dU$, поэтому

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.9)$$

При постоянном давлении теплота равна изменению другой функции состояния, которую называют энтальпией:

$$\delta Q_p = dU + p dV = d(U + pV) = dH, \quad (1.10)$$

где $H = U + pV$ - энтальпия системы. Из (1.10) следует, что теплоемкость C_p определяет зависимость энтальпии от температуры.

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

Из соотношения между внутренней энергией и энтальпией следует, что для моля идеального газа

$$C_p - C_V = R. \quad (1.12)$$

Внутреннюю энергию можно рассматривать, как функцию температуры и объема:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.13)$$

Для идеального газа экспериментально обнаружено, что внутренняя энергия

не зависит от объема, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, откуда можно получить калорическое уравнение состояния:

$$dU = C_V dT,$$

$$U = \int C_V dT + \text{const} \quad (1.14)$$

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется, и работа расширения происходит только за счет поглощаемой теплоты.

Возможен и совсем иной процесс. Если в течение процесса отсутствует теплообмен с окружающей средой ($\delta Q = 0$), то такой процесс называют *адиабатическим*. В адиабатическом процессе работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии. Работа обратимого адиабатического расширения идеального газа:

$$A = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2) \quad (1.15)$$

(n - число молей, C_V - мольная теплоемкость). Эту работу можно также выразить через начальные и конечные давление и объем:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (1.16)$$

где $\gamma = C_p / C_V$.

При обратимом адиабатическом расширении идеального газа давление и объем связаны соотношением (*уравнением адиабаты*):

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (1.17)$$

В уравнении (1.17) важны два момента: во-первых, это уравнение процесса, а не уравнение состояния; во-вторых, оно справедливо *только для обратимого* адиабатического процесса. Это же уравнение можно записать в эквивалентном виде:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.18)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 1-1. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение. $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л. Начальная и конечная температуры: $T_1 = p_1 V_1 / nR$, $T_2 = p_2 V_2 / nR$. Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой ($C_V = 3/2 nR$ - идеальный одноатомный газ):

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = 3/2 nR (T_2 - T_1) = 3/2 (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 3/2 \times (196 \cdot 10^3) \times (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

Ответ. 1470 Дж.

Пример 2-2. Один моль ксенона, находящийся при 25 °С и 2 атм, расширяется адиабатически: а) обратимо до 1 атм, б) против давления 1 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае?

Решение. а) Исходный объем ксенона ($n = 1$):

$$V_1 = nRT_1 / p_1 = 0.082 \cdot 298 / 2 = 12.2 \text{ л.}$$

Конечный объем можно найти из уравнения адиабаты (для одноатомного идеального газа $\gamma = C_p / C_V = 5/3$):

$$p_1 V_1^{5/3} = p_2 V_2^{5/3}$$

$$V_2 = V_1 \cdot (p_1/p_2)^{3/5} = 12.2 \cdot 2^{3/5} = 18.5 \text{ л.}$$

Конечную температуру находим по уравнению состояния идеального газа ($p_2 = 1$ атм):

$$T_2 = p_2 V_2 / nR = 18.5 / 0.082 = 225 \text{ К.}$$

б) При необратимом расширении против постоянного внешнего давления уравнение адиабаты неприменимо, поэтому надо воспользоваться первым законом термодинамики. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$$A = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2),$$

где $n = 1$, $C_V = 3/2 R$ (одноатомный идеальный газ). Работа расширения против постоянного внешнего давления p_2 равна:

$$A = p_2 (V_2 - V_1) = nRT_2 - p_2 V_1.$$

Приравнявая последние два выражения, находим температуру T_2 :

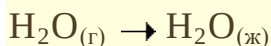
$$T_2 = (nC_V T_1 + p_2 V_1) / (nC_V + nR) = 238 \text{ К.}$$

Температура выше, чем при обратимом расширении, т.к. в обратимом случае совершается меньшая работа, расходуется больше внутренней энергии и температура понижается на большую величину.

Ответ. а) 225 К; б) 238 К.

Пример 2-3. Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 100 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 2260 Дж/г.

Решение. В процессе



произошло обратимое сжатие газа при постоянном давлении $p = 1$ атм от объема $V_1 = nRT / p = 0.082 \cdot 373 = 30.6$ л до объема одного моля жидкой воды $V_2 \sim 0.018$ л. Работа сжатия при постоянном давлении равна:

$$A = p (V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -101.3 \text{ кПа} \times 30.6 \text{ л} = -3100 \text{ Дж.}$$

При испарении одного моля воды затрачивается теплота $2260 \text{ Дж/г} \times 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж}$, поэтому при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду.

$$Q = -40700 \text{ Дж.}$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону:

$$\Delta U = Q - A = -40700 - (-3100) = -37600 \text{ Дж,}$$

а изменение энтальпии – через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pV) = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + A = Q = -40700 \text{ Дж.}$$

Изменение энтальпии равно теплоте, т.к. процесс происходит при постоянном давлении.

Ответ. $A = -3100 \text{ Дж}$, $Q = \Delta H = -40700 \text{ Дж}$, $\Delta U = -37600 \text{ Дж}$.

ЗАДАЧИ

2-1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101.3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

2-2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0.5 до 4 м³ (начальные условия: температура 26.8°С, давление 93.2 кПа).

2-3. Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH .

2-4. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

2-5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

2-6. Объясните, почему для любой термодинамической системы $C_p > C_v$.

2-7. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите A , Q , ΔU , ΔH для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40.6 кДж/моль.

2-8. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26.8 °С и 101.3 кПа, соответственно.

2-9. Три моля идеального одноатомного газа ($C_v = 3.0$ кал/(моль·К)), находящегося при $T_1 = 350$ К и $P_1 = 5$ атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления $P_2 = 1$ атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

2-10. Система содержит 0.5 моль идеального одноатомного газа ($C_v = 3.0$ кал/(моль·К)) при $P_1 = 10$ атм и $V_1 = 1$ л. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления $P_2 = 1$ атм. Рассчитайте начальную и конечную

температуру, конечный объем, совершенную работу, а также изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Рассчитайте эти величины для соответствующего изотермического процесса.

2-11. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м^3 от 20°C до 25°C . Примите, что воздух - это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

2-12. Человеческий организм в среднем выделяет 10^4 кДж в день благодаря метаболическим процессам. Основным механизмом потери этой энергии - испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды - 2260 Дж/г . На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека - 65 кг , а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

2-13. Один моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59°C . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59°C равна 184.1 Дж/г .

2-14. Придумайте циклический процесс с идеальным газом, состоящий из четырех стадий. Изобразите этот процесс в координатах $p - V$. Рассчитайте полное изменение внутренней энергии, а также теплоту и совершенную газом работу.

2-15. Один моль фтороуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему, при этом температура падает от 298.15 до 248.44 К . Чему равно значение C_V ?

2-16. Докажите соотношение (2.16) для работы обратимого адиабатического процесса.

2-17. Один моль метана, взятый при 25 °С и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Мольная теплоемкость метана дается выражением:

$$C_p = 5.34 + 0.0115 \cdot T \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Рассчитайте ΔU и ΔH для этого процесса. Метан можно считать идеальным газом.

2-18. Выведите уравнение для обратимого адиабатического сжатия неидеального газа, если уравнение состояния одного моля газа имеет вид:

$$p(V-b) = RT.$$

2-29*. Используя уравнение состояния и первый закон термодинамики, выведите уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

2. Термохимия

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U, \quad (2.1)$$

а при постоянном давлении - изменению энтальпии:

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H. \quad (2.2)$$

Эти равенства в применении к химическим реакциям составляют суть *закона Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния.

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. если $\Delta H < 0$ или $\Delta U < 0$. Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH (которое называют просто "энтальпией реакции") или ΔU реакции.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U. \quad (2.3)$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta n \cdot RT, \quad (2.4)$$

где Δn - изменение числа молей газов в реакции.

Для того, чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие "стандартного состояния". **Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 бар ($= 10^5$ Па) и заданной температуре.** Для газов - это гипотетическое состояние при давлении 1 бар, обладающее свойствами бесконечно разреженного газа. Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , обозначают $\Delta_r H_r^0$ (r означает "reaction"). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_f^0(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_f^0(A_i) \quad (3.5)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества $\Delta_f H_f^0$ (f означает "formation") при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из элементов, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии. Согласно этому

определению, энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках.

Понятия "энтальпия образования" используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю: $\Delta_f H_f^0(H^+) = 0$

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_c H^0(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H^0(B_j) \quad (2.6)$$

(с означает "combustion"). Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Следствие 3. Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

Энергией связи $A-B$ называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



Энергия связи всегда положительна.

Большинство термохимических данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (\text{дифференциальная форма}) \quad (2.7)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (\text{интегральная форма}) \quad (2.8)$$

где ΔC_p - разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta C_p = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо использовать температурную зависимость $\Delta C_p(T)$ типа:

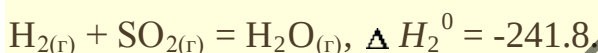
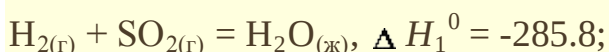
$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2, \quad (3.9)$$

где коэффициенты a, b, c и т.д. для отдельных веществ берут из справочника, а знак Δ обозначает разность между продуктами и реагентами (с учетом коэффициентов).

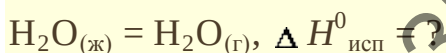
ПРИМЕРЫ

Пример 2-1. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны -285.8 и -241.8 кДж/моль, соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:



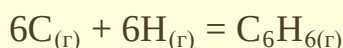
Тогда, согласно закону Гесса,

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_{\text{исп}}^0 = \Delta H_2^0,$$

$$\text{откуда } \Delta H_{\text{исп}}^0 = -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. 44.0 кДж/моль.

Пример 2-2. Рассчитайте энтальпию реакции



а) по энтальпиям образования; б) по энергиям связи, в предположении, что двойные связи в молекуле C_6H_6 фиксированы.

Решение. а) Энтальпии образования (в кДж/моль) находим в справочнике (например, P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th edition, pp. C9-C15): Δ

${}_fH^0(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}) = 82.93$, $\Delta {}_fH^0(\text{C}_{(\text{г})}) = 716.68$, $\Delta {}_fH^0(\text{H}_{(\text{г})}) = 217.97$. Энтальпия реакции равна:

$$\Delta {}_rH^0 = 82.93 - 6 \times 716.68 - 6 \times 217.97 = -5525 \text{ кДж/моль.}$$

б) В данной реакции химические связи не разрываются, а только образуются. В приближении фиксированных двойных связей молекула C_6H_6 содержит 6 связей С-Н, 3 связи С-С и 3 связи С=С. Энергии связей (в кДж/моль) $E(\text{C}-\text{H}) = 412$, $E(\text{C}-\text{C}) = 348$, $E(\text{C}=\text{C}) = 612$. Энтальпия реакции равна:

$$\Delta {}_rH^0 = -(6 \times 412 + 3 \times 348 + 3 \times 612) = -5352 \text{ кДж/моль.}$$

Разница с точным результатом -5525 кДж/моль обусловлена тем, что в молекуле бензола нет одинарных связей С-С и двойных связей С=С, а есть 6 ароматических связей $\text{C} \div \text{C}$.

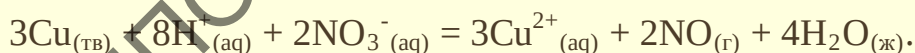
Ответ. а) -5525 кДж/моль; б) -5352 кДж/моль.

Пример 2-3. Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтальпию реакции



при 298 К.

Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид:



По закону Гесса, энтальпия реакции равна:

$$\Delta {}_rH^0 = 4\Delta {}_fH^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2\Delta {}_fH^0(\text{NO}_{(\text{г})}) + 3\Delta {}_fH^0(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}) - 2\Delta {}_fH^0(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$$

(энтальпии образования меди и иона H^+ равны, по определению, 0).

Подставляя значения энтальпий образования (P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th edition, pp. C9-C15), находим:

$$\Delta {}_rH^0 = 4 \times (-285.8) + 2 \times 90.25 + 3 \times 64.77 - 2 \times (-205.0) = -358.4 \text{ кДж}$$

(в расчете на три моля меди).

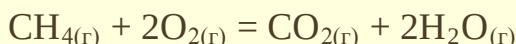
Ответ. -358.4 кДж.

Пример 2-4. Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К: $\Delta_f H^0(\text{CH}_4) = -17.9$ ккал/моль, $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -94.1$ ккал/моль, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -57.8$ ккал/моль. Теплоемкости газов (в кал/(моль·К)) в интервале от 298 до 1000 К равны:

$$C_p(\text{CH}_4) = 3.422 + 0.0178 \cdot T, \quad C_p(\text{O}_2) = 6.095 + 0.0033 \cdot T,$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 6.396 + 0.0102 \cdot T, \quad C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 7.188 + 0.0024 \cdot T.$$

Решение. Энтальпия реакции сгорания метана



при 298 К равна:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -94.1 + 2 \times (-57.8) - (-17.9) = -191.8 \text{ ккал/моль.}$$

Найдем разность теплоемкостей как функцию температуры:

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2 \times C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - C_p(\text{CH}_4) - 2 \times C_p(\text{O}_2) = 5.16 - 0.0094T \text{ (кал/(моль·К))}.$$

Энтальпию реакции при 1000 К рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_r H_{1000}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} (5.16 - 0.0094T) dT = -191800 + 5.16 \times (1000-298) - 0.0094 \times (1000^2 - 298^2)/2 = -192500 \text{ кал/моль.}$$

Ответ. -192.5 ккал/моль.

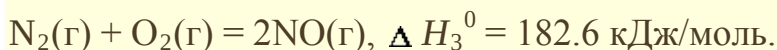
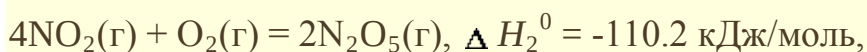
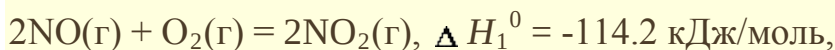
ЗАДАЧИ

2-1. Сколько тепла потребуется на перевод 500 г Al (Т.пл. 658 °С, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 92.4$ кал/г), взятого при комнатной температуре, в расплавленное состояние, если $C_p(\text{Al}_{\text{тв}}) = 0.183 + 1.096 \times 10^{-4}T$ кал/(г·К)?

2-2. Стандартная энтальпия реакции $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(г)}$, протекающей в открытом сосуде при температуре 1000 К, равна 169 кДж/моль. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

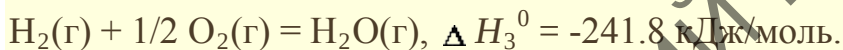
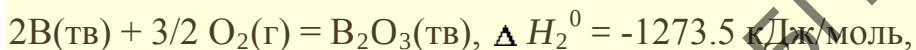
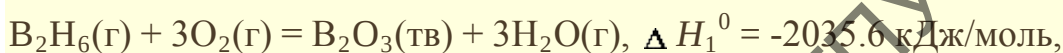
2-3. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К, если стандартная энтальпия его образования равна 49.0 кДж/моль.

2-4. Рассчитайте энтальпию образования $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$ при $T = 298 \text{ К}$ на основании следующих данных:

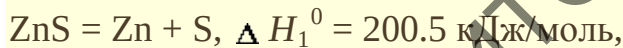


2-5. Энтальпии сгорания α -глюкозы, β -фруктозы и сахарозы при 25°С равны -2802; -2810 и -5644 кДж/моль, соответственно. Рассчитайте теплоту гидролиза сахарозы.

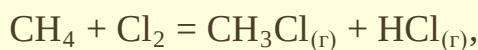
2-6. Определите энтальпию образования диборана $\text{B}_2\text{H}_6(\text{г})$ при $T = 298 \text{ К}$ из следующих данных:



2-7. Рассчитайте теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при $T = 298 \text{ К}$ на основании следующих данных:

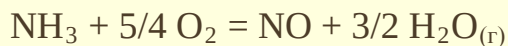


2-8. Найдите $\Delta_r H_{298}^0$ для реакции



если известны теплоты сгорания метана ($\Delta_c H^0(\text{CH}_4) = -890.6 \text{ кДж/моль}$), хлорметана ($\Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{Cl}) = -689.8 \text{ кДж/моль}$), водорода ($\Delta_c H^0(\text{H}_2) = -285.8 \text{ кДж/моль}$) и теплота образования HCl ($\Delta_f H^0(\text{HCl}) = -92.3 \text{ кДж/моль}$)).

2-9. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при $T = 298 \text{ К}$, если известны следующие данные:

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\Delta H_1^0 = -44 \text{ кДж/моль}$,

$1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$, $\Delta H_2^0 = -46.2 \text{ кДж/моль}$,

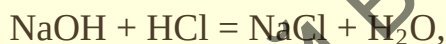
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\Delta H_3^0 = -285.8 \text{ кДж/моль}$,

$\text{NO} = 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$, $\Delta H_4^0 = -91.3 \text{ кДж/моль}$.

2-10. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -79.91 \text{ кДж}$, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -76.76 \text{ кДж}$. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия $\Delta_f H_{298}^0(\text{Na}_2\text{O})$, если $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285.8 \text{ кДж/моль}$.

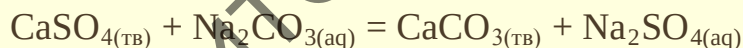
2-11. Энергия связи в молекуле H_2 равна 432.1 кДж/моль, а энергия связи в молекуле N_2 равна 945.3 кДж/моль. Какова энтальпия атомизации аммиака, если энтальпия образования аммиака равна -46.2 кДж/моль?

2-12. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации



протекающей в водном растворе при 298 К.

2-13. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К.

2-14. Напишите уравнение Кирхгофа для реакции, протекающей при постоянном объеме.

2-15. Стандартная энтальпия образования $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 298 К равна -1675 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 800 К, если даны мольные теплоемкости (в Дж/(моль·К)):

$$C_p(\text{Al}) = 20.67 + 12.39 \cdot 10^{-3}T, \quad C_p(\text{O}_2) = 31.46 + 3.39 \cdot 10^{-3}T - 3.77 \cdot 10^{-5}T^2,$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114.56 + 12.89 \cdot 10^{-3}T - 34.31 \cdot 10^{-5}T^2.$$

2-16. Энтальпия диссоциации карбоната кальция при 900 °С и давлении 1 атм равна 178 кДж/моль. Выведите уравнение зависимости энтальпии реакции от температуры и рассчитайте количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С и 1 атм, если даны мольные теплоемкости (в Дж/(моль·К)):

$$C_p(\text{CaCO}_{3(\text{тв})}) = 104.5 + 21.92 \cdot 10^{-3}T - 25.94 \cdot 10^{-5}T^2,$$

$$C_p(\text{CaO}_{(\text{тв})}) = 49.63 + 4.52 \cdot 10^{-3}T - 6.95 \cdot 10^{-5}T^2,$$

$$C_p(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3}T - 8.53 \cdot 10^{-5}T^2.$$

3. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов. Известно много формулировок второго закона, которые эквивалентны друг другу. Мы приведем здесь только одну формулировку, связанную с энтропией.

Существует функция состояния - энтропия S , которая обладает

следующим свойством: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ (3.1),

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше - к необратимым.

Для изолированных систем второй закон утверждает: $dS_i = 0$, (3.2) т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума.

Неравенство (3.1) называют *неравенством Клаузиуса*. Поскольку энтропия - функция состояния, ее изменение в любом циклическом процессе равно 0, поэтому для циклических процессов неравенство Клаузиуса имеет вид:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (3.3)$$

где знак равенства ставится, если весь цикл полностью обратим.

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов - статистического и термодинамического.

Статистическое определение основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W, \quad (3.4)$$

где $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К - *постоянная Больцмана* ($k = R / N_A$), W - так называемая термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы. Формулу (3.4) называют *формулой Больцмана*.

С точки зрения строгой статистической термодинамики энтропию вводят следующим образом:

$$S = k \ln G(E), \quad (3.5)$$

где $G(E)$ - фазовый объем, занятый микроканоническим ансамблем с энергией E .

Термодинамическое определение энтропии основано на рассмотрении обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (3.6)$$

Это определение позволяет представить элементарную теплоту в такой же форме, как и различные виды работы:

$$\delta Q_{\text{обр}} = TdS, \quad (3.7)$$

где температура играет роль обобщенной силы, а энтропия - обобщенной (тепловой) координаты.

Расчет изменения энтропии для различных процессов

Термодинамические расчеты изменения энтропии основаны на определении (3.6).

Нагревание или охлаждение при постоянном давлении.

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости: $\delta Q_{\text{обр}} = C_p dT$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (3.7)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , то уравнение (4.8) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.8)$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (3.7) и (3,8) C_p надо заменить на C_v .

2) *Изотермическое расширение или сжатие.*

Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. Расчет основан на использовании соотношения Максвелла:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (3.9)$$

В частности, для изотермического расширения идеального газа ($p = nRT / V$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.10)$$

Этот же результат можно получить, если использовать выражение для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа: $Q_{\text{обр}} = nRT \ln(V_2/V_1)$.

3) Фазовые переходы.

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta H_{\text{фп}}$, поэтому изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (3.11)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$. При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta S_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно 0, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

4) Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1 , смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2 , то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга и общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.12)$$

где x_i - мольная доля i -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии (3.12) всегда положительно, т.к. все $\ln x_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (3,12) уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не происходит, и $\Delta S = 0$. Тем не менее, формула (3.12) не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*.

Абсолютная энтропия

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается *постулатом Планка (третьим законом термодинамики)*:

При абсолютном нуле $T = 0$ К все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к 0, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (x = p, V). \quad (3.13)$$

Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии. Это утверждение называют *тепловой теоремой Нернста*.

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(жс)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(г)}}{T} dT \quad (3.14)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К.

Значения абсолютной энтропии веществ используют для расчета изменения энтропии в химических реакциях:

$$\Delta_r S^0 = \sum_{\text{продукт}} \nu_i S_i^0 - \sum_{\text{реагент}} \nu_j S_j^0 \quad (3.15)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 3-1

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0.7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_p(S_{\text{тв}}) = 23.64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$C_p(S_{\text{ж}}) = 35.73 + 1.17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45.2 Дж/г.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С, 2) плавление, 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT = 0.7 \cdot 23.64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4.54 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{0.7 \cdot 45.2 \cdot 32}{392} = 2.58 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT = 0.7 \cdot 1.17 \cdot 10^{-3} \cdot (473 - 392) + 0.7 \cdot 35.73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4.76 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11.88 \text{ Дж/К}$$

Ответ. 11.88 Дж/К.

Пример 3-2. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2 : а) обратимо; б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_z = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{ср}} = -\Delta S_2 = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия - функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс - обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело - энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{ср}} = \frac{Q_{\text{ср}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления равна: $A = p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

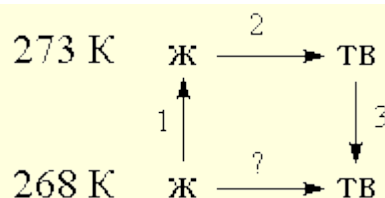
Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 3-3. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при -5°C . Теплота плавления льда при 0°C равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды равны 34.7 и 75.3 Дж/(моль·K), соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс - самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов: 1) нагревание воды от -5°C до температуры замерзания (0°C); 2) замерзание воды при 0°C ; 3) охлаждение льда от 0 до -5°C :



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (4.9):

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{зам}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75.3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77.3 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам}}}^{T_1} \frac{C_{p(\text{ле})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34.7 \cdot \ln \frac{268}{273} = -35.6 \text{ Дж/К.}$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (4.13). Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{зам}}}{T_{\text{зам}}} = -\frac{1000/18 \times 6008}{273} = -1223 \text{ Дж/К.}$$

Т.к. энтропия - функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем 1181 Дж/К, поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

Ответ. -1181 Дж/К.

ЗАДАЧИ

3-1. Приведите пример термодинамического процесса, который может быть проведен как обратимо, так и необратимо. Рассчитайте изменение энтропии системы и окружающей среды в обоих случаях.

3-2. Проверьте неравенство Клаузиуса для циклического процесса, представленного в задаче 2.14.

3-3. Рассчитайте молярную энтропию неона при 500 К, если при 298 К и том же объеме энтропия неона равна 146.2 Дж/(моль · К).

3-4. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 11.2 л азота от 0 до 50 °С и одновременном уменьшении давления от 1 атм до 0.01 атм.

3-5. Один моль гелия при 100 °С и 1 атм смешивают с 0.5 моль неона при 0 °С и 1 атм. Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм.

3-6. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (20 об.%) при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

3-7. Три моля идеального одноатомного газа ($C_V = 3.0$ кал/(моль · К)), находящегося при $T_1 = 350$ К и $P_1 = 5.0$ атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления $P_2 = 1.0$ атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в этом процессе.

3-8. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0.4 моль хлорида натрия от 20 до 850 °С. Молярная теплоемкость хлорида натрия равна:

$$C_p(\text{NaCl}_{\text{тв}}) = 45.94 + 16.32 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль · К)},$$
$$C_p(\text{NaCl}_{\text{ж}}) = 66.53 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

Температура плавления хлорида натрия 800 °С, теплота плавления 31.0 кДж/моль.

3-9. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80 °С с 10 кг воды при 20 °С. Удельную теплоемкость воды принять равной: $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.184$ Дж/(г · К).

3-10. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0 °С, к 200 г воды (90 °С) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6.0 кДж/моль.

3-11. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от давления p_1 до давления p_2 : а) обратимо; б) против внешнего давления $p < p_2$.

3-12. Запишите выражение для расчета абсолютной энтропии одного моля воды при температуре 300 °С и давлении 2 атм.

3-13. Нарисуйте график зависимости стандартной энтропии воды от температуры в интервале от 0 до 400 К.

3-14. Запишите энтропию одного моля идеального газа как функцию температуры и давления (теплоемкость считать постоянной).

3-15. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при -105°C . Теплота плавления твердого метанола при -98°C (т.пл.) равна 3160 Дж/моль. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55.6 и 81.6 Дж/(моль·К), соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс - самопроизвольный.

3-16. Пользуясь справочными данными, приведите пример самопроизвольной химической реакции, для которой стандартное изменение энтропии меньше 0.

3-17. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ а) при 25°C ; б) при 300°C .

4. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) внутренняя энергия $U(S, V)$,
- 2) энтальпия $H(S, p) = U + pV$,
- 3) энергия Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$,
- 4) энергия Гиббса $G(T, p) = H - TS = F + pV$.

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным *уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = TdS - pdV \quad (4.1)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.2)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (4.3)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (4.4)$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде - только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы (см. пример 5-1).

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

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

эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$ (мы учли, что при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Аналогично, любой термодинамический потенциал в необратимых процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условия равновесия
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0,$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0,$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0,$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0,$

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют два последних потенциала - энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G , т.к. их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое (устаревшее) название этих функций - изохорно-изотермический и изобарно-

изотермический потенциалы. Они имеют дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ равно максимальной механической работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$F_1 - F_2 = A_{\text{max}} (= A_{\text{обр}}).$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{пол}}.$$

Зависимость энергии Гельмгольца (Гиббса) от объема (давления) вытекает из основного уравнения термодинамики (4.3), (4.4):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (4.5)$$

Зависимость этих функций от температуры можно описать с помощью основного уравнения термодинамики:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.6)$$

или с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (4.7)$$

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них на примере энергии Гиббса.

1) По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_r^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_r^0 - T \Delta_r S_r^0, \quad (4.8)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_r^0 = \sum \Delta_f G_r^0(\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_r^0(\text{реагенты}). \quad (4.9)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние). Для расчета $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ при других условиях используют соотношения (4.5) - (4.7).

Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Это свойство позволяет найти некоторые полезные соотношения между частными производными, которые называют *соотношениями Максвелла*.

Рассмотрим выражение (4.1) для внутренней энергии. Т.к. dU - полный дифференциал, частные производные внутренней энергии по естественным переменным равны:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Пример 4-1. Два моля гелия (идеальный газ, молярная теплоемкость $C_p = 5/2 R$) нагревают от 100 °С до 200 °С при $p = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия, $S_{373}^0 = 131.7$ Дж/(моль · К). Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

Решение. Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре (5.6):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = - \int_{373}^{473} S(T) dT.$$

Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной теплоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Интегрирование этого выражения от 373 К до T дает:

$$S(T) = n \left(S_{373}^0 + \int_{373}^T \frac{C_p}{T} dT \right) = n \left(S_{373}^0 + C_p \ln T - C_p \ln 373 \right).$$

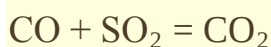
Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим:

$$\Delta G = - \int_{373}^{473} S(T) dT = -n \left[(S_{373}^0 - C_p \ln 373) T + C_p T \ln T - C_p T \right]_{373}^{473} = -26850 \text{ Дж.}$$

Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольным, т.к. уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Ответ. $\Delta G = -26850 \text{ Дж.}$

Пример 4-2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.

Решение. Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Энтропия S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Теплоемкость C_p , Дж/(моль·К)
CO	-110.5	197.6	29.14
O ₂	0	205.0	29.40
CO ₂	-393.5	213.7	34.57
Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	ΔC_p , Дж/(моль·К)
CO + SO ₂ = CO ₂	-283.0	-86.4	-9.27

Примем, что $\Delta C_p = \text{const}$. Изменения термодинамических функций в результате реакции рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - S f(\text{O}_2).$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме (3.8):

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = \\ &= -283000 + (-9.27) \times (500 - 298) = -284.9 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле (4.9):

$$\begin{aligned}\Delta S_{500}^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= -86.4 + (-9.27) \times \ln(500/298) = -89.4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}\end{aligned}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 - 500 \Delta S_{500}^0 = -284900 - 500 \times (-89.4) = -240.2 \text{ кДж/моль}.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать формулу (4.5) и использовать условие идеальности газов ($\Delta V = \Delta n RT / p$, Δn - изменение числа молей газов в реакции):

$$\begin{aligned}\Delta_r G(p_2) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta n RT \ln(p_2/p_1) = \\ &= -240200 + (-0.5) \times 8.31 \times 500 \times \ln(3) = -242.5 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ. $\Delta G = -242.5$ кДж/моль.

ЗАДАЧИ

4-1. Выразите внутреннюю энергию как функцию переменных G , T , p .

4-2. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

4-3. Для некоторого вещества зависимость теплоемкости от температуры имеет вид: $C_V = aT^3$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии от температуры в этом диапазоне.

4-4. Для некоторого вещества зависимость внутренней энергии от температуры имеет вид: $U = aT^4 + U_0$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости C_V от температуры в этом диапазоне.

4-5. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T . Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG для этого процесса.

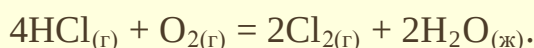
4-6. Вычислите изменение H , U , F , G , S при одновременном охлаждении от 2000 К до 200 К и расширении от 0.5 м^3 до 1.35 м^3 0.7 молей азота ($C_V = 5/2 R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна $150 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, газ можно считать идеальным.

4-7. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 атм до 3 атм при 298 К: а) одного моля жидкой воды; б) одного моля водяного пара (идеальный газ).

4-8. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95°C и 1 атм равно $546 \text{ Дж}/\text{моль}$. Рассчитайте энтропию паров воды при 100°C , если энтропия жидкой воды равна $87.0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95°C ?

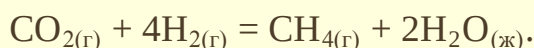
4-9. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования ($\Delta_f G_{298}^0$) жидкой и газообразной воды, если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241.8 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285.6 \text{ кДж}/\text{моль}$, $S_{298}^0(\text{H}_2) = 130.6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S_{298}^0(\text{O}_2) = 205.0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 188.5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 69.8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

4-10. Рассчитайте ΔG^0 при 25°C для химической реакции:



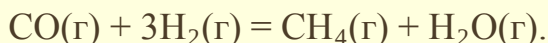
Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25°C равны: $\Delta_f H^0(\text{HCl}) = -22.1 \text{ ккал}/\text{моль}$, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -68.3 \text{ ккал}/\text{моль}$; $S^0(\text{HCl}) = 44.6 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S^0(\text{O}_2) = 49.0 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S^0(\text{Cl}_2) = 53.3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 16.7 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

4-11. Рассчитайте ΔG^0 при 25°C для химической реакции:



Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -94.1$ ккал/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -17.9$ ккал/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -68.3$ ккал/моль; $S^\circ(\text{CO}_2) = 51.1$ кал/(моль · К), $S^\circ(\text{H}_2) = 31.2$ кал/(моль · К), $S^\circ(\text{CH}_4) = 44.5$ кал/(моль · К), $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 16.7$ кал/(моль · К).

4-12. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG° и ΔF° при 300 °С для химической реакции:



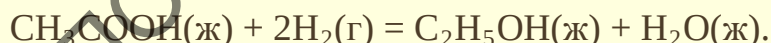
Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

4-13. Найдите энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 К, если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -46.2$ кДж/моль,

Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298}$, Дж/(моль · К)	29.1	28.8	35.7
S_{298}° , Дж/(моль · К)	191.5	130.6	192.5

Считать, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

4-14. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG° и ΔF° при 60 °С для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

4-15. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG° и ΔF° при 700 °С для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре? Теплоемкости веществ считать постоянными.

5. Растворы неэлектролитов

Состав растворов обычно выражают в весовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях.

Согласно *закону Рауля*, давление пара растворителя P_1 над раствором пропорционально мольной доле растворителя X_1 в растворе:

$$P_1 = P_1^* X_1 \quad (5.1)$$

где P_1^* – давление пара чистого растворителя при данной температуре. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = 1 - X_1 = X_2, \quad (5.2)$$

то есть относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле X_2 растворенного вещества.

Если оба компонента раствора летучи, то закон Рауля выполняется для каждого из компонентов:

$$P_1 = P_1^* X_1$$

$$P_2 = P_2^* X_2. \quad (5.3)$$

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений* P_1 и P_2 :

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* X_1 + P_2^* X_2 = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) X_1, \quad (5.4)$$

то есть давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *идеальных* растворах закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества выполняется *закон Генри*:

$$P_2 = K_2 X_2, \quad (5.5)$$

где K_2 – константа Генри. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_2 = P_2^*$).

Для описания свойств реальных растворов вводится понятие *активности*. Активность a_i выражается в виде произведения мольной доли X_i компонента на его *коэффициент активности* γ_i :

$$a_i = \gamma_i X_i. \quad (5.6)$$

Коэффициенты активности растворителя можно рассчитать на основании отклонений от закона Рауля:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{X_i P_i^*} \quad (5.7)$$

При $X_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \rightarrow 1$, то есть $a_i \rightarrow X_i$.

Коэффициенты активности растворенного вещества можно рассчитать на основании отклонений от закона Генри:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{X_i K_i} \quad (5.8)$$

При $X_i \rightarrow 0$ $\gamma_i \rightarrow 1$, то есть $a_i \rightarrow X_i$.

Вклад компонента в любое экстенсивное свойство Z раствора определяется его *парциальной мольной величиной*. Парциальная мольная величина i -го компонента отражает изменение свойства Z при изменении количества i -го компонента на dn_i при постоянных P , T и составе в расчете на 1 моль:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Общее значение свойства Z выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i \quad (5.9)$$

Парциальная мольная энергия Гиббса называется химическим потенциалом μ :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Парциальные мольные величины компонентов при постоянных P и T связаны *уравнением Гиббса-Дюгема*:

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0 \quad (5.10)$$

ПРИМЕРЫ

Пример 5-1. Рассчитать состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100° С, а также состав

образующегося пара. Раствор считать идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100° С равны 1350 Торр и 556 Торр соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля:

$$760 = 556 + (1350 - 556) \cdot X_1, \text{ откуда } X_1 = 0.257.$$

Мольная доля толуола в растворе равна $X_2 = 1 - X_1 = 0.743$.

Мольная доля бензола в паре равна

$$Y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{X_1 P_1^*}{P} = \frac{0.257 \cdot 1350}{760} = 0.456$$

Соответственно, мольная доля толуола в паре равна $Y_2 = 1 - Y_1 = 0.544$.

Пример 5-2. Мольные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны 0.09719 и 0.08927 л·моль⁻¹ соответственно, а их парциальные мольные объемы в эквимольном растворе равны 0.10010 и 0.10640 л·моль⁻¹. Рассчитать мольный объем эквимольного раствора и изменение объема при смешении.

Решение. Объем раствора равен

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 0.5 \cdot 0.10010 + 0.5 \cdot 0.10640 = 0.10325 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

Общий объем до смешения $V_0 = 0.5 \cdot 0.09719 + 0.5 \cdot 0.08927 = 0.09323$ (л·моль⁻¹).

$$\Delta V_{\text{смеш.}} = V - V_0 = 0.10325 - 0.09323 = 0.01002 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

ЗАДАЧИ

1. Давления пара чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25° С равны 26.54 и 15.27 кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитать давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль CHCl_3 и 1 моль CCl_4 .

Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80° С давление пара дибромэтилена равно 22.9 кПа, а дибромпропилена 16.9 кПа. Рассчитать состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.75. Рассчитать состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.50.

2. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20° С давление пара этанола равно 5.93 кПа, а метанола 11.83 кПа.

- Рассчитать давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20° С.
- Давления пара чистых бензола и толуола при 60° С равны 51.3 и 18.5 кПа. При каком давлении закипит при 60° С раствор, состоящий из 1 моля бензола и 2 молей толуола? Каков будет состав пара?
 - Давления пара чистых C_6H_5Cl и C_6H_5Br при 140° С равны 1.237 бар и 0.658 бар. Рассчитать состав раствора $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$, который при давлении 1 бар кипит при температуре 140° С, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?
 - Константа Генри для CO_2 в воде при 25° С равна 1.25×10^6 Торр. Рассчитать растворимость (в единицах моляльности) CO_2 в воде при 25° С, если парциальное давление CO_2 над водой равно 0.1 атм.
 - Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25° С равны 4.40×10^9 Па и 8.68×10^9 Па соответственно. Рассчитать состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25° С, если воздух над водой состоит из 80% N_2 и 20% O_2 по объему, а его давление равно 1 бар.
 - Константы Генри для кислорода и азота в воде при 0° С равны 2.54×10^4 бар и 5.45×10^4 бар соответственно. Рассчитать понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха, состоящего из 80% N_2 и 20% O_2 по объему при давлении 1.0 бар. Криоскопическая константа воды равна $1.86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.
 - При 25° С давление пара хлорметана над его раствором в углеводороде при разных мольных долях следующее:

$X_{CH_3Cl} \text{ (p-p)}$	0.005	0.009	0.019	0.024
$P_{CH_3Cl}, \text{ Торр}$	205	363	756	946

Показать, что в этом интервале мольных долей раствор подчиняется закону Генри и рассчитать константу Генри.

- При 57.2° С и давлении 1.00 атм мольная доля ацетона в паре над раствором ацетон-метанол с мольной долей ацетона в растворе $X_A = 0.400$ равна $Y_A = 0.516$. Рассчитать активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе на основе закона Рауля. Давления пара чистых ацетона и метанола при этой температуре равны 786 и 551 Торр соответственно.
- Для раствора этанол – хлороформ при 35° С получены следующие данные:

$X_{\text{этанола}} \text{ (p-p)}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

$Y_{\text{этанола (пар)}}$	0	0.1382	0.1864	0.2554	0.4246	1.0000
$P_{\text{общее, кПа}}$	39.345	40.559	38.690	34.387	25.357	13.703

Рассчитать коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

11. Для раствора CS_2 – ацетон при 35.2°C получены следующие данные:

$X_{\text{CS}_2} (\text{p-p})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$P_{\text{CS}_2}, \text{кПа}$	0	37.3	50.4	56.7	61.3	68.3
$P_{\text{ацетона}}, \text{кПа}$	45.9	38.7	34.0	30.7	25.3	0

Рассчитать коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

12. * Для раствора вода – *n*-пропанол при 25°C получены следующие данные:

$X_{\text{n-пропанола}} (\text{p-p})$	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$P_{\text{воды}}, \text{кПа}$	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
$P_{\text{n-пропанола}}, \text{кПа}$	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рассчитать активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с мольной долей *n*-пропанола 0.20, 0.40, 0.60 и 0.80 на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

13. Парциальные мольные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0.4 равны 17.35 и $39.01 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитать объем раствора, содержащего 0.4 моль метанола и 0.6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны 0.998 и $0.791 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно.

14. Парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе с мольной долей этанола 0.2 равны 17.9 и $55.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитать объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1

л такого раствора. Плотности воды и этанола равны 0.998 и 0.789 г·см⁻³ соответственно.

15. Парциальные молярные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0.4693 равны 74.166 и 80.235 см³·моль⁻¹ соответственно. Рассчитать объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

16. Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25° С равна 0.914 г·см⁻³. Рассчитать парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен 17.4 см³·моль⁻¹.

17. Общий объем раствора этанола, содержащего 1.000 кг воды, при 25° С описывается выражением

$$V(\text{мл}) = 1002.93 + 54.6664 m - 0.36394 m^2 + 0.028256 m^3,$$

где m – моляльность раствора. Рассчитать парциальные молярные объемы воды и этанола в растворе, состоящем из 1.000 кг воды и 0.500 кг этанола.

18. Парциальный молярный объем K_2SO_4 в водном растворе при 25° С описывается выражением

$$V(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 32.28 + 18.216 m^{1/2},$$

где m – моляльность раствора. Используя уравнение Гиббса-Дюгема, получите выражение для парциального молярного объема воды в этом растворе. Молярный объем чистой воды при 25° С равен 18.079 см³·моль⁻¹.

6. Коллигативные свойства растворов. Растворимость

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества нелетучего растворенного вещества, называются *коллигативными свойствами*. К ним относятся понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{К}} \cdot m_2, \quad (6.1)$$

$$\frac{RT_{\text{зам.}}^2 X_2}{\Delta H_{\text{пл.}}} = \frac{RT_{\text{зам.}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{пл.}}} \quad (6.2)$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{\frac{RT_{\text{кип.}}^2}{\Delta H_{\text{исп.}}} X_2}{\frac{RT_{\text{кип.}}^2}{\Delta H_{\text{исп.}}} M_1 m_2} = K_{\text{Э}} \cdot m_2. \quad (6.3)$$

где m_2 – моляльность раствора, $K_{\text{К}}$ и $K_{\text{Э}}$ – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, X_2 – мольная доля растворенного вещества, $\Delta H_{\text{пл.}}$ и $\Delta H_{\text{исп.}}$ – энтальпии плавления и испарения растворителя, $T_{\text{пл.}}$ и $T_{\text{кип.}}$ – температуры плавления и кипения растворителя, M_1 – молярная масса растворителя.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах можно рассчитать по уравнению

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} X_2, \quad (6.4)$$

где X_2 – мольная доля растворенного вещества, $\bar{V}_1$ – мольный объем растворителя. В очень разбавленных растворах это уравнение преобразуется в уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT, \quad (6.5)$$

где C – молярность раствора.

Уравнения, описывающие коллигативные свойства неэлектролитов, можно применить и для описания свойств растворов электролитов, введя поправочный коэффициент Вант-Гоффа i , например:

$$\pi = iCRT \text{ или } \Delta T_{\text{зам.}} = iK_{\text{К}} \cdot m_2. \quad (6.6)$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации α электролита:

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1), \quad (6.7)$$

где ν – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Растворимость твердого вещества в идеальном растворе при температуре T описывается уравнением Шредера:

$$\ln X = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (6.8)$$

где X – мольная доля растворенного вещества в растворе, $T_{\text{пл.}}$ – температура плавления и $\Delta H_{\text{пл.}}$ – энтальпия плавления растворенного вещества.

ПРИМЕРЫ

Пример 6-1. Рассчитать растворимость висмута в кадмии при 150 и 200° С. Энтальпия плавления висмута при температуре плавления (273° С) равна 10.5 кДж·моль⁻¹. Считать, что образуется идеальный раствор и энтальпия плавления не зависит от температуры.

Решение. Воспользуемся формулой

$$\ln X = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T} \right).$$

При 150° С $\ln X = \frac{10500}{8.314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{423} \right)$, откуда $X = 0.510$

При 200° С $\ln X = \frac{10500}{8.314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{473} \right)$, откуда $X = 0.700$

Растворимость увеличивается с температурой, что характерно для эндотермического процесса.

Пример 6-2. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление 7.52×10^{-3} атм при 25°С. Определить молярную массу гемоглобина.

Решение.

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20 \times 10^{-3} \text{ кг} \cdot 0.08206 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298.15 \text{ К}}{1 \text{ л} \cdot 7.52 \times 10^{-3} \text{ атм}} = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитать минимальную осмотическую работу, совершаемую почками для выделения мочевины при 36.6° С, если концентрация мочевины в плазме 0.005 моль·л⁻¹, а в моче 0.333 моль·л⁻¹.
2. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью 0.88 г·см⁻³) в осмометре при 25° С равна 11.6 см. Рассчитать молярную массу полистирола.
3. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг·моль⁻¹. Рассчитать осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см³ воды при 25° С в Па и в мм столбика раствора. Считать плотность раствора равной 1.0 г·см⁻³.
4. При 30°С давление пара водного раствора сахарозы равно 31.207 мм рт. ст. Давление пара чистой воды при 30°С равно 31.824 мм рт. ст. Плотность раствора равна 0.99564 г·см⁻³. Чему равно осмотическое давление этого раствора?
5. Плазма человеческой крови замерзает при -0.56°С. Каково ее осмотическое давление при 37°С, измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

6. *Молярную массу фермента определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20° С, а затем экстраполируя данные к нулевой концентрации. Получены следующие данные:

$C, \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$	3.211	4.618	5.112	6.722
$h, \text{ см}$	5.746	8.238	9.119	11.990

Рассчитать молярную массу фермента.

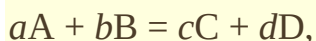
7. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола 64.7°С, теплота испарения 262.8 кал г^{-1} . Температура кипения хлороформа 61.5°С, теплота испарения 59.0 кал г^{-1} . Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?
8. Рассчитать температуру замерзания водного раствора, содержащего 50.0 г этилен-гликоля в 500 г воды.
9. Раствор, содержащий 0.217 г серы и 19.18 г CS_2 , кипит при 319.304 К. Температура кипения чистого CS_2 равна 319.2 К. Эбулиоскопическая постоянная CS_2 равна 2.37 К $\cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2 ?
10. 68.4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитать: а) давление пара, б) осмотическое давление, в) температуру замерзания, г) температуру кипения раствора. Давление пара чистой воды при 20°С равно 2314.9 Па. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1.86 и 0.52 К $\cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.
11. Раствор, содержащий 0.81 г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромистого этила, замерзает при 9.47°С. Температура замерзания бромистого этила 10.00°С, криоскопическая постоянная 12.5 К $\cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать n.
12. При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения CCl_4 76.75°С, теплота испарения 46.5 кал г^{-1} . Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?
13. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1.28°С. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на 1.395°С. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует

в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5.12 и 1.86 К·кг·моль⁻¹.

14. Рассчитать идеальную растворимость антрацена в бензоле при 25° С в единицах моляльности. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217° С) равна 28.8 кДж·моль⁻¹.
15. Рассчитать растворимость *n*-дибромбензола в бензоле при 20 и 40° С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления *n*-дибромбензола при температуре его плавления (86.9°С) равна 13.22 кДж·моль⁻¹.
16. Рассчитать растворимость нафталина в бензоле при 25° С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления нафталина при температуре его плавления (80.0° С) равна 19.29 кДж·моль⁻¹.
17. Рассчитать растворимость антрацена в толуоле при 25° С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217° С) равна 28.8 кДж·моль⁻¹.
18. Рассчитать температуру, при которой чистый кадмий находится в равновесии с раствором Cd – Вi, молярная доля Cd в котором равна 0.846. Энтальпия плавления кадмия при температуре плавления (321.1° С) равна 6.23 кДж·моль⁻¹.

7. Химическое равновесие.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимой химической реакции



при котором с течением времени не происходит изменения концентраций реагирующих веществ в реакционной смеси. Состояние химического равновесия характеризуется *константой химического равновесия*:

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (7.1)$$

где C_i – концентрации компонентов в *равновесной* идеальной смеси.

Константа равновесия может быть выражена также через равновесные молярные доли X_i компонентов:

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}. \quad (7.2)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления P_i компонентов:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (7.3)$$

Для идеальных газов $P_i = C_i RT$ и $P_i = X_i P$, где P – общее давление, поэтому K_p , K_C и K_X связаны следующим соотношением:

$$K_p = K_C (RT)^{c+d-a-b} = K_X P^{c+d-a-b} \quad (7.4)$$

Константа равновесия связана с $\Delta_r G^0$ химической реакции:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p \quad (7.5)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (7.6)$$

Изменение $\Delta_r G$ или $\Delta_r F$ в химической реакции при заданных (не обязательно равновесных) парциальных давлениях P_i или концентрациях C_i компонентов можно рассчитать по уравнению *изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)*:

$$\Delta_r G = RT \left(\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right) \quad (7.7)$$

$$\Delta_r F = RT \left(\ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_p \right) \quad (7.8)$$

Согласно *принципу Ле Шателье*, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

Количественно зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением *изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)*

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad (7.9)$$

и *изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)*

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r U}{RT^2} \quad (7.10)$$

Интегрирование уравнения (7.9) в предположении, что $\Delta_r H$ реакции не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), дает:

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta_r H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (7.11)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H}{RT} + C \quad (7.12)$$

где C – константа интегрирования. Таким образом, зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ должна быть линейной, а наклон прямой равен $-\Delta_r H/R$.

Интегрирование в пределах K_1 , K_2 , и T_1 , T_2 дает:

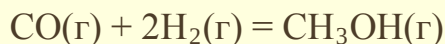
$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta_r H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (7.13)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.14)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать $\Delta_r H$ реакции. Соответственно, зная $\Delta_r H$ реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

ПРИМЕРЫ

Пример 7-1. Рассчитать константу равновесия для реакции



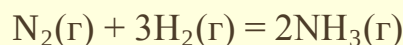
при 500 К. $\Delta_f G^\circ$ для $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при 500 К равны $-155.41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-134.20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Решение. $\Delta_r G^\circ$ реакции:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^\circ (\text{CO}) = -134.20 - (-155.41) = 21.21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8.3145 \cdot 298.15}\right) = 6.09 \times 10^{-3}.$$

Пример 7-2. Константа равновесия реакции



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

Решение. Пусть прореагировало α моль N_2 . Тогда

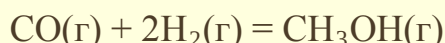
Исходное количество	1	1	0
Равновесное количество	$1-\alpha$	$1-3\alpha$	2α (Всего: $2-2\alpha$)
Равновесная мольная доля:	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$

Следовательно, $K_X = \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1-3\alpha)^3}$ и $K_p = K_X \cdot P^{-2} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1-3\alpha)^3 P^2}$.

Подставляя $\alpha = 0.1$ в полученную формулу, имеем

$$1.64 \times 10^{-4} = \frac{4 \cdot (0.1)^2 (1.8)^2}{(0.9) \cdot (0.7)^3 P^2}, \text{ откуда } P = 51.2 \text{ атм.}$$

Пример 7-3. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6.09 \times 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO , 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500 К и общего давления 100 атм. Рассчитать состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало α моль CO . Тогда

	$\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$		
Исходное количество:	1	2	0
Равновесное количество:	$1-\alpha$	$2-2\alpha$	α
Всего в равновесной	$3-2\alpha$ моль компонентов + 1 моль $\text{N}_2 = 4-2\alpha$ моль		

смеси:

Равновесная	$\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{2-2\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{\alpha}{4-2\alpha}$
мольная доля			

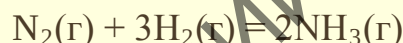
Следовательно, $K_X = \frac{X_{\text{CH}_3\text{OH}}}{X_{\text{CO}} \cdot X_{\text{H}_2}^2} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (2-2\alpha)^2}$ и $K_P = K_X \cdot P^{-2}$

$$^2 = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (2-2\alpha)^2 \cdot P^2}.$$

Таким образом, $6.09 \times 10^{-3} = \frac{\alpha(4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (2-2\alpha)^2 \cdot (100)^2}.$

Решая это уравнение, получаем $\alpha = 0.732$. Соответственно, мольные доли веществ в равновесной смеси равны: $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.288$, $X_{\text{CO}} = 0.106$, $X_{\text{H}_2} = 0.212$ и $X_{\text{N}_2} = 0.394$.

Пример 7-4. Для реакции



при 298 К $K_P = 6.0 \times 10^5$, а $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) = -46.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оценить значение константы равновесия при 500 К.

Решение. Стандартная мольная энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) = -92.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Согласно уравнению (9.14),
$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) =$$

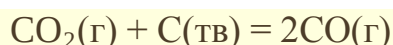
$$= \ln (6.0 \times 10^5) + \frac{-92200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8.314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \times \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{500 \text{ К}} \right) = -1.73, \text{ откуда } K_2 = 0.18.$$

Отметим, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается с ростом температуры, что соответствует принципу Ле Шателье.

ЗАДАЧИ

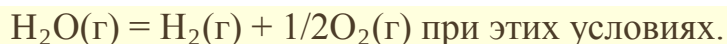
Указание: во всех задачах считать газы идеальными.

1. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси

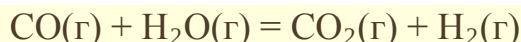


содержится 17% (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25% CO_2 ?

2. При 2000°C и общем давлении 1 атм 2% воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитать константу равновесия реакции

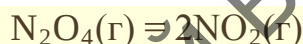


3. Константа равновесия реакции



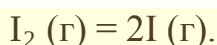
при 500°C равна $K_p = 5.5$. Смесь, состоящая из 1 моль CO и 5 моль H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитать мольную долю H_2O в равновесной смеси.

4. Константа равновесия реакции

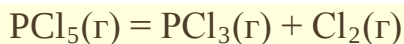


при 25°C равна $K_p = 0.143$. Рассчитать давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

5. Сосуд объемом 3 л, содержащий 1.79×10^{-2} моль I_2 , нагрели до 973 К. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0.49 атм. Считая газы идеальными, рассчитать константу равновесия при 973 К для реакции

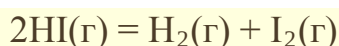


6. Для реакции



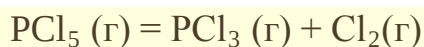
при 250°C $\Delta_r G^\circ = -2508 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при 250°C составит 30%?

7. Для реакции

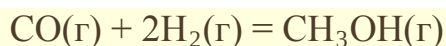


константа равновесия $K_p = 1.83 \times 10^{-2}$ при 698.6 К. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0.2 г H_2 в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H_2 , I_2 и HI ?

8. Сосуд объемом 1 л, содержащий 0.341 моль PCl_5 и 0.233 моль N_2 , нагрели до 250°C . Общее давление в сосуде при равновесии оказалось равно 29.33 атм. Считая все газы идеальными, рассчитать константу равновесия при 250°C для протекающей в сосуде реакции



9. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6.09 \times 10^{-3}$. Рассчитать общее давление, необходимое для получения метанола с 90% выходом, если CO и H_2 взяты в соотношении 1: 2.

10. При 25°C $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) = -16.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать $\Delta_r G$ реакции образования NH_3 при парциальных давлениях N_2 , H_2 и NH_3 , равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону реакция будет идти самопроизвольно при этих условиях?

11. Экзотермическая реакция



находится в равновесии при 500 К и 10 бар. Если газы идеальные, как повлияют на выход метанола следующие факторы: а) повышение T ; б) повышение P ; в) добавление инертного газа при $V = \text{const}$; г) добавление инертного газа при $P = \text{const}$; д) добавление H_2 при $P = \text{const}$?

12. Константа равновесия газофазной реакции изомеризации борнеола ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) в изоборнеол равна 0.106 при 503 К. Смесь 7.5 г борнеола и 14.0 г изоборнеола поместили в сосуд объемом 5 л и выдерживали при 503 К до достижения равновесия. Рассчитать мольные доли и массы борнеола и изоборнеола в равновесной смеси.

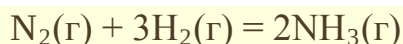
13. Равновесие в реакции



устанавливается при 227°C и общем давлении 1.0 бар, когда парциальное давление NOCl равно 0.64 бар (изначально присутствовал только NOCl). Рассчитать $\Delta_r G^\circ$ для реакции. При каком общем давлении парциальное давление Cl_2 будет равно 0.10 бар?

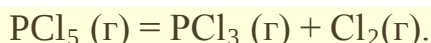
14. Рассчитать общее давление, которое необходимо приложить к смеси 3 частей H_2 и 1 части N_2 , чтобы получить равновесную смесь,

содержащую 10% NH_3 по объему при 400°C . Константа равновесия для реакции



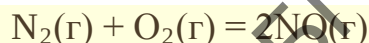
при 400°C равна $K = 1.60 \times 10^{-4}$.

15. При 250°C и общем давлении 1 атм PCl_5 диссоциирован на 80% по реакции



Чему будет равна степень диссоциации PCl_5 , если в систему добавить N_2 , чтобы парциальное давление азота было равно 0.9 атм? Общее давление поддерживается равным 1 атм.

16. При 2000°C для реакции

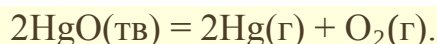


$K_p = 2.5 \times 10^{-3}$. В равновесной смеси N_2 , O_2 , NO и инертного газа при общем давлении 1 бар содержится 80% (по объему) N_2 и 16% O_2 . Сколько процентов по объему составляет NO ? Чему равно парциальное давление инертного газа?

17. Рассчитать стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия

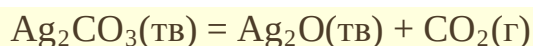
а) увеличивается в 2 раза, б) уменьшается в 2 раза при изменении температуры от 298 К до 308 К.

18. Оксид ртути диссоциирует по реакции



При 420°C давление газов равно 5.16×10^4 Па, а при 450°C 10.8×10^4 Па. Рассчитать константы равновесия при этих температурах и энтальпию диссоциации на моль HgO .

19. Для реакции



получены следующие данные по зависимости константы равновесия от температуры:

T, К	350	400	450	500

K_p	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Определить стандартную энтальпию реакции в этом температурном интервале.

20. Зависимость константы равновесия реакции $2C_3H_6(g) = C_2H_4(g) + C_4H_8(g)$ от температуры между 300 К и 600 К описывается уравнением

$$\ln K = -1.04 - 1088/T + 1.51 \times 10^5/T^2.$$

Рассчитать $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ реакции при 400 К.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Таблица 1. Относительные атомные массы элементов

Элемент	Масса	Элемент	Масса
1	2	3	4
Ag	107,868	F	18,9984
Al	26,9815	Fe	55,845
As	74,922	Ga	69,723
Au	196,967	Ge	72,61
B	10,811	H	1,00794
Ba	137,33	Hg	200,59
Be	9,0122	I	126,904
Bi	208,980	In	114,82
Br	79,904	Ir	192,22
C	12,011	K	39,0983
Ca	40,078	La	138,906
Cd	112,411	Li	6,941
Ce	140,115	Mg	24,305
Cl	35,453	Mn	54,938
Co	58,933	Mo	95,94
Cr	51,996	N	14,0067
Cu	63,546	Na	22,9898
Nb	92,906	Se	78,96
Ni	58,693	Si	28,086
O	15,9994	Sn	118,71
P	30,9738	Sr	87,62
Pb	207,2	Ta	180,948
Pd	106,42	Te	127,60
Pt	195,078	Th	232,038
Ra	226,025	Ti	47,87
Rb	85,468	Tl	204,383
Re	186,207	U	238,028
Rh	102,905	V	50,942
Ru	101,07	W	183,84
S	32,066	Y	88,906
Sb	121,76	Zn	65,39
Sc	44,956	Zr	91,224

Таблица термофизических свойств химических элементов

Источник: *Scientific Group Thermodata Europe (SGTE)*

Символ эл-та	Энтропия S_{298} , J/mol K	Темпе- ратура ф.п.***, K	Энтальпия ф.п. J/mol	Энтропия ф.п. J/mol K
Ag	42.5513	1235.08	11 296.8	9.1466
Al	28.3215	933.60	10 711.04	11.4728
Am	55.396	1042	870	0.8349
		1350	5 862	4.3422
		1449	14 393	9.933
As	35.6895	1090	24 442.9	22.4247
Au	47.4884	1337.58	12 552	9.3841
B	5.9	2348	50 200	21.3799
Ba	62.5	1000	7 120	7.12
Be	9.44	1527	6 849	4.4853
		1560	7 895	5.0608
Bi	56.735	544.52	11 296.8	20.7463
C	5.7423	4765.3	117 369	24.63
Ca	41.588	716	928.85	1.2973
		1115	8 539.54	7.6588
Cd	51.7979	594.26	6 192.32	10.4202
Ce	69.4544	999	2 991.56	2.9946
		1071	5 460.12	5.0982
Co	30.04	694.99	427.59	0.6153
		1768	16 200	9.1629
Cr	23.5429	2180	21 004.00	9.6349
Cs	85.2281	301.59	2 096	6.9498
Cu	33.1498	1358.02	13 263.28	9.7666
Dy	75.563	1659	3 882.75	4.184
		1684	10 782.17	6.4027
Er	73.17816	1802	19 903.29	11.0451
Eu	80.79304	1095	9 213.17	8.4139
Fe	27.2797	1184.8	1 012.87	0.8549
		1667.5	825.78	0.4953
		1811	13 806	7.6241
Ga	40.7271	302.92	5 589.82	18.4531

Gd	67.9482	1535	3 677.74	2.3959
		1587	9 815.66	6.185
Ge	31.0871	1211.5	36 944.72	30.495
Hf	43.56	2016	5 860.29	2.9069
		2506	27 196	10.8524
Hg	76.0275	234.31	2 295.34	9.7962
Ho	75.0191	1703	4 271.86	2.5084
		1745	11 757.04	6.7376
In	57.65	429.78	3 283	7.6388
Ir	35.5054	2720	41 124	15.1191
K	64.6846	336.86	2 320.86	6.8897
La	56.9024	550	364.01	0.6618
		1134	3 121.26	2.7524
		1193	6 196.5	5.1941
Li	29.1206	453.69	2 999.93	6.6123
Lu	50.9611	1936	18 648.09	9.6323
Mg	32.668	923	8 476.78	9.1839
Mn	32.0076	980.0	2 253.54	2.2995
		1360.0	2 165.73	1.5924
		1411.0	1 908.32	1.3525
		1519.0	12 908.94	8.4984
Mo	28.56	2896	37 479.78	12.9419
Na	51.3	371	2 597.01	7
Nb	36.27	2750	30 000	10.9091
Nd	71.0862	1128	3 029.22	2.6855
		1289	7 142.09	5.5408
Ni	29.7955	1728.3	17 479.82	10.1139
Np	50.459	555.02	4 699.92	8.4680
		855.95	3 000.12	3.5050
		916.84	3 198.57	3.4887
Os	32.6352	3306	57 855	17.5
P	41.077	317.3	659	2.0769
Pa	51.882	1443.1	6 639.79	4.6011
		1844.78	12 341.18	6.6898
Pb	64.7851	600.65	4 773.94	7.9480
Pd	37.8234	1828.5	16 736	9.1529
Pr	73.9313	1068	3 167.29	2.9656
		1204	6 886.86	5.72
Pt	41.6308	2042.1	22 175	10.8589
Pu	54.461	397.61	3 705.99	9.3207

		487.9	478	0.9797
		593.06	713.02	1.2023
		736.4	83.35	0.1132
		755.67	1 841.06	2.4363
		913	2 824.03	3.0931
Rb	76.7764	312.47	2 192.42	7.0164
Re	36.5263	3459	60 428	17.4698
Rh	31.5556	2237	26 593.5	11.888
Ru	28.6144	2607	38 589.03	14.8021
S	32.070	368.3	401	1.0888
		388.360	1 721	4.4315
Sb	45.5219	903.9	19 874	21.9869
Sc	34.6435	1608	4 008.27	2.4927
		1814	14 095.9	7.7706
Se	41.9655	494	6 694.4	13.5514
Si	18.8196	1687	50 208	29.7617
Sm	69.4962	1190	3 112.9	2.6159
		1345	8 619.04	6.4082
Sn	51.1954	505.12	7 029.12	13.9157
Sr	55.694	820	836.8	1.0207
		1050	7 431	7.0771
Ta	41.4718	3258	36 568.16	11.2241
Tb	73.3037	1562	4 380.65	2.8045
		1632	10 150.38	6.2196
Tc	32.9856	2430.01	33 291.19	13.7
Te	49.4967	722.72	17 489.12	24.199
Th	53.3878	1633.2	3 597.02	2.2034
		2022.99	13 807.13	6.8251
Ti	30.648	1155	4 170	3.6104
		1941	14 146	7.288
Tl	64.2997	507	359.82	0.7097
		577	4 142.16	7.1788
Tm	74.01496	1818	16 840.6	9.2633
U	50.208	942	2 790.73	2.9626
		1049	4 757.21	4.535
		1408	9 142.04	6.4929
V	30.89	2183	21 500	9.8488
W	32.6176	3695	52 313.69	14.1580
Y	44.4341	1752	4 991.51	2.849
		1799	11 397.22	6.3353

Yb	59.8312	1033	1 748.91	1.693
		1097	7 656.72	6.9797
Zn	41.6308	692.73	7 322	10.5698
Zr	39.1809	1139.45	4 103.3	3.6011
		2127.85	20 997.77	9.8681

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Учреждение образования
«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной и информационно-
аналитической работе БГПУ



В.М.Зеленкевич

Регистрационный № УД- 25-02/08 уч.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования по учебной
дисциплине для специальности:

1– 02 04 01 Биология и химия

2016 г.

Учебная программа составлена на основе типовой учебной программы по учебной дисциплине «Физическая и коллоидная химия», утвержденной 08 января 2011 г., регистрационный № ТД – А.363/тип.

СОСТАВИТЕЛИ:

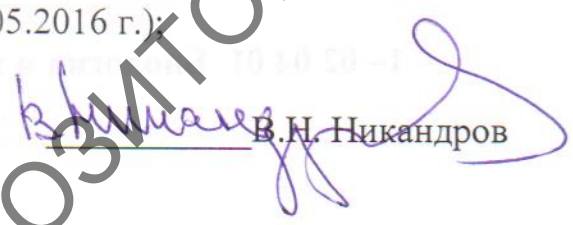
В.Н. Никандров, заведующий кафедрой химии учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», доктор биологических наук, профессор;

В.П.Егорова, доцент кафедры химии учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», кандидат биологических наук, доцент.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии

(протокол № 11 от 04.05.2016 г.).

Заведующий кафедрой  В.Н. Никандров

Научно-методическим советом учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»

(протокол № 6 от 15.06.2016 г.).

Оформление учебной программы и сопровождающих ее материалов действующим требованиям Министерства образования Республики Беларусь соответствует

Методист учебно-методического
управления БГПУ

 Е.А. Кравченко

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная дисциплина «Физическая и коллоидная химия» предусмотрена образовательным стандартом и типовым учебным планом подготовки студентов по специальности 1–02 04 01 «Биология и химия» и относится к дисциплинам компонента учреждения высшего образования. Она является одной из важных фундаментальных дисциплин в системе биологического образования.

Учебная дисциплина «Физическая и коллоидная химия» является базой при изучении ряда учебных дисциплин химического и биологического профиля студентами педагогических специальностей учреждений высшего образования и способствует развитию их творческого мышления. Знание основ физической и коллоидной химии необходимо для глубокого понимания химических реакций и процессов, идущих в биологических системах.

Программа учебной дисциплины составлена с учетом межпредметных связей и программ по смежным дисциплинам химического и биологического профиля: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Аналитическая химия», «Биологическая химия», «Основы химии полимеров» и др.

Целью изучения учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» является формирование у студентов целостной системы знаний о закономерностях физико-химических процессов, включая биосистемы, представлений по физико-химическим процессам, происходящих в сложных системах, а также о коллоидных системах и их свойствах.

К основным задачам учебной дисциплины относятся:

- изучение строения, свойств и закономерностей поведения сложных физико-химических и коллоидных систем;
- изучение термодинамики и кинетики химических процессов;
- изучение основных законов электрохимии;
- формирование навыков работы в физико-химической лаборатории,

Основными формами занятий являются лекции, лабораторные и практические занятия. Лекции должны носить проблемный характер, быть направленными на рассмотрение основных вопросов программы. Во время лабораторных занятий формируются навыки экспериментальной работы; связь с лекционным курсом осуществляется через систему коллоквиумов согласно тематике лабораторного практикума. Контроль усвоения знаний, навыков и умений осуществляется в виде устного и письменного контроля.

Изучение учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» должно обеспечить формирование у студентов академических, социально-личностных и профессиональных компетенций.

Требования к академическим компетенциям

Студент должен:

- АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.
- АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.

– АК-3. Владеть исследовательскими навыками.

– АК-4. Уметь работать самостоятельно.

Требования к социально-личностным компетенциям

Студент должен:

– СЛК-4. Владеть навыками здоровьесбережения.

– СЛК-7. Быть способным к осуществлению самообразования и самосовершенствования профессиональной деятельности.

Требования к профессиональным компетенциям

Студент должен быть способен:

– ПК-2. Управлять учебно-познавательной, научно-исследовательской деятельностью обучающихся.

– ПК-9. Осуществлять оптимальный отбор и эффективно реализовывать технологии воспитания.

– ПК-15. Развивать уровень учебных возможностей обучающихся на основе системной педагогической диагностики.

– ПК-22. Осуществлять самообразование и самосовершенствование профессиональной деятельности.

– ПК-24. Активизировать и оценивать педагогические явления и события прошлого в свете современного гуманитарного знания.

В результате изучения учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» студент должен **знать**:

– основные понятия, законы и теории физической химии;

– основы химической кинетики и термодинамики;

– основы электрохимии;

– строение и свойства дисперсных систем и растворов;

– основные достижения в области химии и перспективы их использования в практике и решении различных проблем; в живой и неживой природе, медицине.

В результате изучения учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» студент должен **уметь**:

– применять изученные законы и понятия при характеристике составов, строения и свойств веществ, химических реакций, способов получения веществ и их практического использования;

– проводить численные расчеты при решении химических задач;

– устанавливать связь между строением и свойствами веществ;

– проводить химический эксперимент.

В результате изучения учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия» студент должен **владеть**:

- методами статистической обработки экспериментальных результатов физико-химических исследований;

- методикой оценки погрешностей физико-химических измерений;

- методами колориметрии, потенциометрии, спектрофотометрии, рефрактометрии,

- навыками интерпретации рассчитанных значений термодинамических функций с целью прогнозирования возможности осуществления и направления протекания химических процессов;
- техникой проведения основных физико-химических экспериментов;
- физико-химическими методами анализа веществ, образующих истинные растворы и дисперсные системы;
- навыками приготовления, оценкой качества, способами повышения стабильности дисперсных систем.

При преподавании учебной дисциплины целесообразно применять разнообразные сочетания элементов проблемного и развивающего обучения, индивидуально ориентированного подхода, модульной и проектной технологии, технологии ТСО, а также разные формы моделирования. При этом широко используются специфические для химии методы обучения, а именно – химический эксперимент и решение химических задач (целесообразно выполнение двух контрольных работ в семестре).

В программе отражены современное состояние и пути развития химических и биологических наук. Это позволит будущему преподавателю в теоретическом плане быть более мобильным и отзывчивым к запросам времени.

Всего на изучение учебной дисциплины отводится 356 часов (9 з.е.), из них аудиторных – 160 часов. Распределение аудиторных часов по видам занятий: 60 часов – лекций, 68 часов – лабораторных занятий, 20 часов – практических занятий, 12 часов – семинары, 196 часов самостоятельной работы студента.

Распределение по семестрам:

Учебная дисциплина	Семестр	Кол-во часов учебн. зап.						Сам ост. (вне ауд.) работа	Форма аттестации
		всего	аудит.	из них					
				лек.	лаб.	практич.	семинар.		
Физическая и коллоидная химия	7	68	40	16	20		4	28	зачет
	8	288	120	44	48	20	8	132	экзамен
		356	160	60	68	20	12	160	

Текущая аттестация проводится в соответствии с учебным планом по специальности в форме зачета (7 семестр) и экзамена (8 семестр).

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1. ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ, ОБЪЕКТЫ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ И СВЯЗЬ С ДРУГИМИ НАУКАМИ

Предмет и содержание физической химии. Место физической химии в естествознании. Физическая химия как теоретическая основа химии. Предмет и содержание коллоидной химии и ее связь с физической химией. Развитие физической и коллоидной химии как науки. Вклад в развитие науки русских и белорусских ученых: М.В. Ломоносова, Н.Н. Бекетова, Д.И. Менделеева, А.М. Бутлерова, Д.П. Коновалова, Н.С. Курнакова, И.А. Каблукова, В.И. Кистяковского, Н.Н. Семенова, А.Н. Фрумкина, П.А. Ребиндера, Н.Ф. Ермоленко, М.М. Павлюченко, Х.М. Александровича и др.

Роль физической и коллоидной химии в химической промышленности. Связь физической и коллоидной химии с биологическим циклом дисциплин. Значение физической и коллоидной химии в подготовке учителя химии и биологии.

2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Предмет химической термодинамики. Роль термодинамики в изучении химических процессов. Основные понятия: тела, система, состояние, процесс. Идеальный газ как пример термодинамической системы. Газовые законы. Уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона. Кинетическая теория газа. Основное уравнение кинетической теории газов. Смесь газов. Закон Дальтона.

Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Математическое выражение первого закона термодинамики. Работа процессов: изобарного, изохорного, изотермического, адиабатического. Понятие о внутренней энергии. Энтальпия. Процессы при постоянном объеме и постоянном давлении. Стандартные условия в термодинамике.

Приложение первого закона термодинамики к химии. Теплоемкость веществ. Удельная и мольная теплоемкости. Теплоемкость истинная и средняя. Теория теплоемкости газов и твердых веществ. Число степеней свободы. Теплоемкость жидких систем. Зависимость теплоемкости от температуры.

Теплота реакции. Понятие о тепловом эффекте. Термодинамические и термохимические обозначения. Закон Гесса и вытекающие из него следствия. Термохимические уравнения. Энтальпия фазовых переходов, образования, сгорания, растворения, гидратации. Расчет тепловых эффектов химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгоффа.

Второй закон термодинамики. Энтропия. Процессы равновесные и неравновесные, самопроизвольные и несамопроизвольные. Понятие об

обратимых и необратимых процессах. Предсказание возможности и направления процесса. Формулировки второго закона термодинамики. Цикл Карно и максимальный коэффициент полезного действия. Статистический характер второго закона термодинамики.

Энтропия. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах. Постулат Планка. Абсолютная энтропия. Расчет абсолютных энтропий. Энтропия и вероятность. Понятие о термодинамической вероятности системы. Уравнение Больцмана. Применение второго закона термодинамики к изолированной системе.

Термодинамические потенциалы. Изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца) и изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса). Физический смысл энергии Гиббса и Гельмгольца. Условия самопроизвольного протекания процессов и достижения равновесия.

3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и его основные признаки. Закон действующих масс. Константы равновесия.

Максимальная работа процесса и химическое равновесие. Оценка возможности протекания химической реакции в заданном направлении. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в направленности процессов при различных условиях. Методы расчета максимальной работы химической реакции. Уравнение изотермы химической реакции. Смещение химического равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Уравнения изохоры и изобары реакции. Равновесия в гетерогенных системах. Примеры равновесий.

4. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Общая характеристика растворов. История учения о растворах. Типы растворов. Межмолекулярное взаимодействие в растворах. Способы выражения концентрации растворов.

Растворы жидкость-газ. Зависимость растворимости газов от давления (закон Генри), их природы и природы растворителя и температуры.

Идеальные растворы. Давление насыщенного пара. Закон Рауля. Растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля. Причины отклонений. Состав паровой и жидкой фаз. Диаграммы состав-давление пара, состав-температура кипения. Законы Коновалова. Азеотропные растворы. Фракционная перегонка. Ректификация. Давление пара бинарных систем несмешивающихся жидкостей. Перегонка с паром. Распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Закон Нернста-Шилова. Экстрагирование.

Давление насыщенного пара растворителя над раствором, зависимость его от температуры. Температура замерзания и температура кипения

разбавленных растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия. Осмос и осмотическое давление. Физическая сущность осмоса. Закон Вант-Гоффа. Роль осмоса в биологических процессах.

5. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ионные равновесия в растворах электролитов. Причины и механизм электролитической диссоциации. Гидратация ионов. Механизм гидратации ионов. Энергия гидратации. Количественные характеристики процесса диссоциации. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Изотонический коэффициент, его связь со степенью диссоциации.

Растворы сильных электролитов. Основные положения теории сильных электролитов. Коэффициент активности. Ионная сила растворов. Предельный закон Дебая-Хюккеля. Электропроводность растворов электролитов. Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Кондуктометрия.

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика химических реакций. Классификация химических реакций. Гомогенные и гетерогенные реакции. Истинная и средняя скорость химических реакций. Зависимость скорости от различных факторов. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. Энергия активации. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Простые и сложные реакции. Кинетика необратимых гомогенных реакций. Понятие о цепных реакциях. Фотохимические реакции. Закон эквивалентности. Квантовый выход. Сенсibilизированные реакции. Теория молекулярных столкновений и ее применение к бимолекулярным реакциям. Теория переходного состояния или активного комплекса. Энтальпия и энтропия активации.

Катализ. Особенности и классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ, кислотно-основной катализ. Гетерогенный катализ. Теория гетерогенного катализа. Промотирование. Отравление катализаторов. Микрогетерогенный катализ, его особенности. Катализ в химической промышленности. Катализ и охрана окружающей среды.

7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Адсорбция газов и паров на твердых телах. Понятия: адсорбция, абсорбция, десорбция, адсорбент, адсорбтив. Адсорбционное равновесие. Изотермы адсорбции. Уравнение Фрейндлиха-Бедекера. Основные положения теории мономолекулярной адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Теория полимолекулярной адсорбции. Понятие о хемосорбции. Теплота адсорбции. Скорость адсорбции. Зависимость адсорбции от температуры, свойств адсорбента и адсорбтива.

Поверхностные явления на границе жидкость-газ. Поверхностная энергия, поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Уравнение Гиббса. Влияние на адсорбцию строения и размера молекул поверхностно-активного вещества. Правило Траубе. Строение адсорбционного слоя ПАВ на границе раствор-газ.

Адсорбция на твердых телах из растворов. Молекулярная адсорбция. Влияние различных факторов на молекулярную адсорбцию. Адсорбция электролитов. Ионообменная адсорбция. Иониты и их применение. Адсорбционная хроматография. Адсорбция и биологические процессы.

8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Общая характеристика электрохимических процессов. Равновесие в электрохимических системах. Термодинамические соотношения между напряжением (ЭДС) гальванического элемента и химической энергией. Уравнение Нернста. Равновесные электродные потенциалы. Скачки потенциала на границах фаз в электрохимических системах: внутренний контактный, на границе металл-раствор, диффузионный, мембранный. Строение двойного электрического слоя. Стандартные электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений. Роль мембранных и диффузионных потенциалов в биологических процессах.

Классификация электродов: электроды первого рода, электроды второго рода, окислительно-восстановительные электроды. Стекланный электрод. Электрохимические цепи: химические и концентрационные. Измерение ЭДС цепей. Насыщенный элемент Вестона. Электрохимический метод измерения водородного показателя (рН). Потенциометрическое титрование.

Электрохимическая кинетика. Законы Фарадея. Выход вещества по току. Поляризация электродов при прохождении электрического тока через растворы электролитов: концентрационная поляризация и химическая. Уравнение Тафеля. Полярография.

Химическая и электрохимическая коррозия металлов и методы борьбы с ней. Пассивность металлов. Ингибиторы коррозии.

Химические источники тока. Аккумуляторы. Топливные элементы. Роль электрохимии в народном хозяйстве.

9. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Характеристика и свойства коллоидно-дисперсных систем. Коллоидно-дисперсные системы в природе и технике. Классификация коллоидно-дисперсных систем. Методы получения коллоидных растворов. Очистка коллоидных систем.

Оптические свойства коллоидных систем. Эффект Фарадея-Тиндаля. Уравнение Рэлея. Абсорбция света. Оптические методы исследования коллоидных систем.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Броуновское движение. Диффузия. Седиментация и седиментационное равновесие.

Электрические свойства коллоидных растворов: электрофорез, электроосмос. Строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал. Строение коллоидных частиц.

Устойчивость и коагуляция лиофобных золь. Кинетическая и агрегативная устойчивость. Коагуляция под действием электролитов. Порог коагуляции. Критический потенциал. Правило значности. Коагуляция смесью электролитов. Явления синергизма и антагонизма. Взаимная коагуляция коллоидных растворов. Явление привыкания. Перезарядка золь. Кинетика коагуляции. Теории коагуляции коллоидных растворов.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Общая характеристика растворов ВМС. Термодинамическая устойчивость растворов ВМС. Образование растворов ВМС. Явление набухания ВМС. Степень набухания. Ограниченное и неограниченное набухание. Осмотическое давление растворов ВМС. Вязкость растворов ВМС. Оптические свойства растворов ВМС. Агрегативная устойчивость растворов ВМС. Высаливание, коацервация. Защита гидрофобных золь высокомолекулярными соединениями. Применение явления защиты.

Студни (гели). Классификация гелей. Теория строения. Методы получения гелей. Желатинирование. Факторы, влияющие на процесс желатинирования. Диффузия в студнях. Реакции в студнях. Синерезис.

Эмульсии и пены. Классификация эмульсий и эмульгаторов. Агрегативная устойчивость эмульсий. Методы получения и разрушения эмульсий. Теория эмульгирования. Природные эмульсии. Общая характеристика пен. Кратность и время жизни пен. Пенообразователи. Моющие вещества и теория моющего действия. Применение пен.

Аэрозоли. Общая характеристика. Туманы, дымы и пыль. Методы получения и разрушения аэрозолей. Проблемы защиты атмосферы от загрязнения аэрозолями. Коллоидно-дисперсные системы почвы.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ», ДНЕВНАЯ ФОРМА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Номер раздела, темы	Название раздела, темы, перечень изучаемых вопросов	Количество аудиторных часов					Методические пособия, средства обучения (оборудование и др.)	Литература	Форма контроля знаний
		лекции	практические занятия	семинарские занятия	лабораторные занятия	Самостоятельная (внеаудиторная) работа студента			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7 семестр									
1.	Введение. Предмет физической и коллоидной химии, объекты её изучения и связь с другими науками	2						1-4	
1.1	Общие представления и основные понятия физической и коллоидной химии. Этапы развития физической и коллоидной химии. Теоретическая и практическая значимость физической и коллоидной химии, связь другими естественными науками. Н. С. Курнаков, Г. И. Гесс, В. Ф. Алексеев, Т. Грам, И. Г. Борщов, А. В. Думанский, В. Оствальд, П. А. Ребиндер – ученые основоположники физической и коллоидной химии.	2					Компьютерная презентация	1,2,4	
2.	Химическая термодинамика	8			20	10			
2.1	Основные термодинамические понятия и определения. Первый закон термодинамики. Идеальные и реальные газы. Основные понятия химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Некруговые процессы. Термохимия. Закон Гесса. Зависимость	2				4	Компьютерная презентация Оборудование,	1,2,4, 6	Защита лабораторной работы

	тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа. Определение теплоты растворения. Определение интегральной теплоты растворения соли.				4 4		химрективы необходим ые для выполнения лабор. работы.		
2.2	Второй закон термодинамики. Энтропия. Формулировки второго закона термодинамики. Энтропия. Цикл Карно. Общее соотношение для первого и второго начал термодинамики. Изменение энтропии в различных процессах в закрытой системе. Третье начало термодинамики. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца (свободная энергия). Энергия Гиббса (свободная энтальпия). Термодинамические условия самопроизвольного протекания процесса и достижения состояния равновесия. Химический потенциал. Фугитивность и активность. Стандартное состояние вещества. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Теплота химической реакции окисления щавелевой кислоты. Определение интегральной теплоты растворения труднорастворимого вещества. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации.	6				6	Компьютер ная презентация Оборудован ие, химрективы необходим ые для выполнения лабор. работы	1,2,4, 6	Защита лаборат орной работы
3.	Термодинамика химического равновесия	4		2		12			
3.1	Термодинамика химического равновесия. Константа химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле-Шателье. Термодинамические условия химического равновесия. Закон действующих масс и его термодинамическое обоснование. Изотерма химической реакции. Равновесие в гетерогенных реакциях. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Изучение равновесия гомогенной химической реакции в растворе.	2			2	6	Компьютер ная презентация	1,2,4, 5,7	Рейтинг овая контрол ьная работа № 1

	Определение константы скорости и энергии активации реакции йодированного ацетона.							
3.2	Фазовые равновесия. Термодинамические условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные закрытые системы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Термодинамика фазовых равновесий.	2				6	Компьютерная презентация	1,2,4,7
4.	Молекулярные растворы	2		2		6		
4.1	Растворы, их общая характеристика, способы выражения состава растворов. Растворимость твердых веществ и газов в жидкостях. Идеальные растворы, законы Вант-Гоффа, Рауля и Генри. Криоскопия и эбулиоскопия. Диаграммы состояния раствор — пар для бинарных систем. Законы Коновалова, азеотропные смеси. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Взаимно нерастворимые жидкости. Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Закон распределения Нернста-Шилова. Определение массы моля вещества измерением его объема в газообразном состоянии.	2				6	Компьютерная презентация	1,2,4,5,7
	Итого за семестр	16		4	20	28		Зачет
8 семестр								
5.	Растворы электролитов	4	4			15		

5.1	Общая характеристика электрохимических процессов. Равновесия в растворах электролитов Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разведения Оствальда. Понятие об электролитической теории Дебая-Гюккеля. Активность и коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Правило ионной силы. Термодинамика растворов электролитов. Буферные системы.	2	2			7	Компьютерная презентация	1,2,4,7	Тест-контроль
5.2	Удельная и эквивалентная электропроводность, их зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов. Подвижность ионов. Закон независимости движения ионов Кольрауша, предельная эквивалентная электропроводность. Аномальная подвижность ионов гидроксила и гидроксония. Экспериментальные приложения метода измерения электропроводности. Термодинамика электродных процессов. Потенциометрия.	2	2			8	Компьютерная презентация	1,2,4,7	Тест-контроль
6.	Химическая кинетика и катализ	6	6	2	8	15			
6.1	Основные понятия химической кинетики. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций. Методы определения порядка реакции (интегральные, дифференциальные). Закон действующих масс для скорости реакции. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант – Гоффа. Уравнение Аррениуса. Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса. Связь между коэффициентом Вант – Гоффа и энергии активации. Кинетика некоторых сложных реакций: обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции. Формальная кинетика. Методы определения порядка химической реакции.	2	2			7	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лаборатор. работы.	1,2,4,6,7	Тест-контроль Защита лабораторной работы

	Кинетические уравнения и кинетические кривые сложных реакций. Изучение равновесия гомогенной химической реакции в растворе.			2	4				
6.2	Общие теории химической кинетики. Катализ. Кинетика гетерогенных химических реакций. Теория активных столкновений. Теория активных бинарных соударений. Принцип стационарных состояний. Теория переходного состояния. Основные положения и допущения теории. Основное уравнение теории. Катализ: основные положения, гомогенный и гетерогенный катализ, активные центры на поверхности катализатора. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ в растворах. Ферментативный катализ. Сущность ферментативного катализа, кинетика ферментативных реакций. Гетерогенный катализ. Кинетические особенности гетерогенно каталитических реакций. Теории гетерогенного катализа. Формальная кинетика и механизм гетерогенных реакций. Кинетическая и диффузионная области гетерогенного каталитического процесса. Определение константы скорости и энергии активации реакции йодированного ацетона.	4				8	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лабор. работы.	1,2,4,6,7	Защита лабораторной работы Тест-контроль Рейтинговая контрольная работа № 3
7.	Поверхностные явления и адсорбция	8	2	2	8	14			
7.1	Поверхностные явления. Адсорбция. Термодинамика поверхностного слоя. Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение. Методы определения поверхностного натяжения. Краевой угол смачивания. Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Связь поверхностной энергии Гиббса и поверхностной энтальпии. Энтальпия смачивания и коэффициент гидрофильности. Термодинамика многокомпонентных систем с учетом поверхностной энергии. Адсорбция на границе раздела фаз.	4				7	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для	1,2,4,6,7	Защита лабораторной работы Рейтинговая контрольная работа

	Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества. Изотерма поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Трау. Исследование молекулярной адсорбции растворенного вещества из растворов на активированном угле. Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Поверхностные и адсорбционные явления.				4		выполнения лабор. работы.		№ 4
					4				
						2			
7.2.	Теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции газов и паров твердой поверхностью. Особенности адсорбции ионов на твердых поверхностях. Образование двойного электрического слоя. Методы получения и очистки коллоидных систем. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем. Молекулярные механизмы адсорбции. Ориентация молекул в поверхностном слое. Термодинамический анализ адсорбции. Избыточная адсорбция Гиббса. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Измерение адсорбции на границах раздела твердое тело – газ и твердое тело – жидкость. Мономолекулярная адсорбция, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция. Расчеты коллоидно-химических характеристик дисперсных систем (d, C_v, ΔG_s).	4				7	Компьютер ная презентация	1,2,4, 7	Тест- контроль
8.	Электрохимия	8	4	2		24			
8.1	Электродные процессы. Основные понятия. Механизм возникновения электродного потенциала. Двойной электрический слой. Понятие о скачках потенциалов и электродвижущей силе (ЭДС). Зависимость ЭДС гальванического элемента от активностей реагентов. Уравнение Нернста. Классификация обратимых электродов.	4				8	Компьютер ная презентация	1,2,4, 7	Тест- контроль

	Электрохимические цепи, гальванические элементы. Стандартный водородный электрод, стандартный электродный потенциал. Классификация электрохимических цепей и электродов. Уравнения Нернста для потенциалов электродов первого, второго рода, окислительно-восстановительных и мембранных (ион – селективных) электродов. Термодинамика электрохимических процессов. Условия электрохимического равновесия. Равновесный и стандартный электродный потенциал. Типы электродов. Химические источники тока. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электродные равновесия. Термодинамика электрохимических цепей.	2							Рейтинговая контрольная работа № 5
8.2	Электрические свойства коллоидных растворов. Электрокинетические явления. Электрофорез. Связь электрофоретической скорости коллоидных частиц с их электрокинетическим потенциалом. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского. Электрофоретическая подвижность. Электрофоретические методы исследования. Электроосмос. Электроосмотическое измерение электрокинетического потенциала.	2				8	Компьютерная презентация	1,2,4	
8.3	Строение двойного электрического слоя (ДЭС) Природа электрических явлений в дисперсных системах. Механизм возникновения электрического заряда на границе раздела двух фаз. Строение двойного электрического слоя. Теории строения ДЭС (Гельмгольца-Перрена, Гуи-Чэпмена, Штерна). Мицелла, строение мицеллы золя. Заряд и электрокинетический потенциал коллоидной частицы. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Явление перезарядки в дисперсных системах. Практическое применение метода измерения ЭДС	2				8	Компьютерная презентация	1,2,4, 7	Тест-контроль

	гальванических элементов для определения термодинамических характеристик потенциалобразующих реакций, pH растворов, констант равновесия ионных реакций.								
9	Коллоидные системы	18	4	2	32	64			
9.1	Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Дисперсные системы. Степень дисперсности. Броуновское движение. Диффузия, коэффициент диффузии. Уравнение Эйнштейна. Осмотическое давление. Осмотическая теория растворов Вант-Гоффа. Седиментация. Седиментационно-диффузное равновесие. Гипсометрическое распределение в поле тяжести. Рассеяние и поглощение света. Уравнение Рэлея. Турбидиметрия. Нефелометрия. Ультрамикроскопия и электронная микроскопия коллоидных систем. Определение формы, размеров и массы частиц дисперсной фазы. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем: броуновское движение, седиментация, диффузия, осмос. Исследование поверхности раздела фаз: раствор ПАВ-воздух.	2	2		4	8	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лабор. работы.	1,3,4,6,7	Тест-контроль. Защита лабораторной работы.
9.2	Седиментация в дисперсных системах. Виды относительной устойчивости дисперсных систем Седиментация. Скорость седиментации. Константа седиментации. Седиментация в центробежном поле. Седиментационные кривые. Гипсометрический закон. Седиментационная устойчивость и седиментационное равновесие. Седиментационный метод анализа. Закон Стокса. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем. Термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем. Теория ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека). Коагуляция. Методы повышения агрегативной устойчивости. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем.	2	2			8	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лабор. работы.	1,3,4,6,7	Тест-контроль. Защита лабораторной работы.

	Определение массы моля вещества измерением его объема в газообразном состоянии.				4				
9.3	Агрегативная устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция. Коллоидные растворы. Гидрофильные и гидрофобные коллоидные растворы. Факторы устойчивости коллоидных растворов. Коагуляция и факторы, ее вызывающие. Кинетика коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция. Порог коагуляции, его определение. Правило Шульце-Гарди. Теории коагуляции. Адсорбционная теория Фрейндлиха. Лиофильные коллоидные системы. Получение леофильных коллоидов. Определение порога коагуляции визуальными методами.	2			2	8	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лабор. работы.	1,3,6,7	Защита лабораторной работы Рейтинговая контрольная работа № 6
9.4	Факторы устойчивости лиофобных зольей. Виды коагуляции электролитами. Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов. Строение коллоидной мицеллы. Коагуляция лиофобных зольей. Коагуляция зольей смесью электролитов. Аддитивность. Формула аддитивности. Явления синергизма и антагонизма. Взаимная коагуляция коллоидных растворов. Автокоагуляция. Старение зольей и пептизация (деагрегация). Закономерности (правила) коагуляции зольей электролитами. Концентрационная коагуляция. Порог концентрационной коагуляции. Индифферентные электролиты. Нейтрализационная коагуляция. Неиндифферентные электролиты. Быстрая и медленная коагуляция. Теория Смолуховского. Получение лиофобных зольей. Изучение коагуляции гидролизом. Изучение коагуляции гидрозоля железа.	2			2	8	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лабор. работы.	1,3,6,	Защита лабораторной работы
9.5	Растворы коллоидных ПАВ	2				8	Компьютерная	1,3,5	

	Лиофильные коллоидные системы. Классификация ПАВ (анионные, катионные, амфолитные, неионогенные). Основные свойства. Термодинамика и механизмы мицеллообразования. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Точка Крафта. Строение мицеллы ПАВ в водных и неводных растворах. Солюбилизация. Методы определения ККМ.						презентация		
9.6	Растворы высокомолекулярных соединений (молекулярные коллоиды) Молекулярные коллоидные системы. Методы получения ВМС. Классы ВМС. Общая характеристика растворов ВМС. Термодинамическая устойчивость растворов ВМС. Образование растворов ВМС. Явление набухания ВМС. Степень набухания. Ограниченное и неограниченное набухание. Осмотическое давление растворов ВМС. Вязкость растворов ВМС. Оптические свойства растворов ВМС. Агрегативная устойчивость растворов ВМС. Высаливание, коацервация. Защита гидрофобных зольей высокомолекулярными соединениями.	2				8	Компьютерная презентация	1,3,5	
9.7	Гели и гелеобразование. Нетекучие и малотекучие растворы ВМС (гели). Классификация гелей. Гели эластичные и хрупкие (коагели, лиогели). Теория строения (гетерофазная теория и теория Флори-Хаггенса). Тиксотропия. Методы получения гелей (конденсационный и диспергирование). Желатинирование. Факторы, влияющие на процесс желатинирования. Диффузия в гелях. Реакции в гелях (кольца Лизеганга). Синерезис (самопроизвольный и несамопроизвольный). Пептизация. Коагуляция желатина путем дегидратации его спиртом в изоэлектрической точке.	2			4	8	Компьютерная презентация Оборудование, химреактивы необходимые для выполнения лабор. работы.	1,3,6	Защита лабораторной работы
9.8	Микрогетерогенные системы Эмульсии. Классификация эмульсий: концентрированные, высококонцентрированные эмульсии. Агрегативная устойчивость эмульсий. Методы получения эмульсий (деспергирование и	4			Рейтинговая контрольная	8	Компьютерная презентация	1,3,5	

гомогенизация). Эмульгаторы. Методы разрушения эмульсий: деэмульгирование, разрушение фаз. Природные эмульсии. Пены. Свойства и особенности пен. Кратность и время жизни пен. Классификация пен. Устойчивость пен и факторы её определяющие. Коэффициент устойчивости. Получение пен. Пенообразователи. Аэрозоли. Классификация аэрозолей. Агрегативная устойчивость аэрозолей и факторы, её определяющие. Методы получения и разрушения аэрозолей. Туманы, дымы и пыль.				работа № 4				
Итого за семестр	44	20	8	48	132			Экзамен

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

**ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

на 2019/2020 учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание
1.	1) Лабораторные работы: Определение теплоты растворения Определение интегральной теплоты растворения соли Исследование поверхности раздела фаз: раствор ПАВ – воздух. Определение массы моля вещества измерением его объема в газообразном состоянии. Получение лиофобных золей. Изучение коагуляции гидролизом. Коагуляция желатина путем дегидратации его спиртом в изoeлектрической точке. заменить на: Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом. Буферные растворы Спектрофотометрическое измерение скорости разложения комплексного оксалата марганца Определение константы скорости реакции иодирования ацетона Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом Влияние различных факторов на степень набухания высокомолекулярных соединений, тепловой эффект процесса набухания Вязкость жидкостей	Усиление практической ориентированности учебной дисциплины.
	Внести в перечень основной литературы следующий источник: 1. ЭУМК «Физическая и коллоидная химия» (госрегистрация №1141919792) 2. Борисевич, И.С. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие для студентов учреждений высш. образования по специальности «Биология и химия» / И.С. Борисевич, Е.Я. Аршанский; под ред. Е.Я. Аршанского. – Минск : Аверсэв, 2017. – 318 с.	Актуализация основной литературы по разделу учебной дисциплины.

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры химии (протокол № 9 от 23 апреля 2019 г.)

Заведующий кафедрой

кандидат химических наук

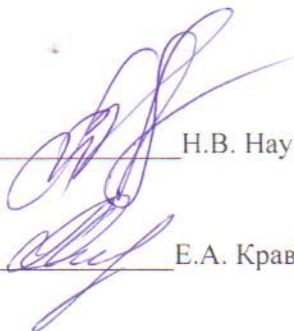


В.В. Жилко

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета естествознания

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент



Н.В. Науменко

Методист учебно-методического отдела БГПУ



Е.А. Кравченко

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Кудряшева, Н.С., Бондарева Л.Г. Физическая химия: учебник для вузов: для бакалавров. М.: Юрайт, 2012. – 340 с.
2. Щукин, Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для вузов: для бакалавров, 6-е изд., М.: Юрайт, 2012. – 444с.
3. Физическая и коллоидная химия. Лабораторный практикум: учебное пособие // сост. С. Л. Белопухов, Т. В. Шнее, С. Э. Старых [и др.] М.: Изд-во РГАУ — МСХА им. К. А. Тимирязева, 2012. - 300 с.

Дополнительная

1. Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 126 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с..
3. Мушкамбаров Н. Н. Физическая и коллоидная химия: учебник для мед. вузов (с задачами и их решениями). - М.: Медицин. инфор. агенство, 2010. – 456 с.
4. Кругляков, П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия: учебное пособие. – Изд. 2-е, испр. – М.: Высшая школа, 2007. – 319 с.
5. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии, М.: Экзамен, 2003. – 320 с.
6. Харитонов Ю.Я. Физическая химия. Учебник. – М., «ГЭОТАР – Медиа», 2009.с.
7. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Учебник. – М., «ГЭОТАР – Медиа», 2011
8. Физическая и коллоидная химия. Под. ред. А.П. Беляева. Учебник. – М., «ГЭОТАР – Медиа», 2008.
9. Еремин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: Учебное пособие. - М.: Экзамен, 2005. - 480 с.
10. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Гельфмана М.И. - С-Пет., Москва, Краснодар, 2005. - 256 с.
11. Практические работы по физической химии: Учебное пособие. Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: Профессия, 2002. - 384 с.

ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРНЫХ И РЕФЕРАТИВНЫХ РАБОТ

Примерный перечень лабораторных работ.	1. Определение теплоты растворения. 2. Определения интегральной теплоты растворения соли. 3. Теплота химической реакции окисления щавелевой кислоты. 4. Определение интегральной теплоты растворения труднорастворимого вещества. 5. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации. 6. Изучение равновесия гомогенной химической реакции в растворе. 7. Определение константы скорости и энергии активации реакции иодирования ацетона. 8. Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями. 9. Исследование поверхности раздела фаз раствора ПАВ – воздух. 10. Определение массы моля вещества измерением его объема в газообразном состоянии. 11. Исследование молекулярной адсорбции растворенного вещества из растворов на активированном угле. 12. Получение леофильных коллоидов. 13. Определение порога коагуляции визуальным методом. 14. Получение лиофобных золей. 15. Изучение коагуляции гидрозоля. 16. Определение порога коагуляции. Взаимная коагуляция. 17. Коагуляция желатина путем дегидротации его спиртом в изoeлектрической точке.
Примерный перечень рефератов	1. Значение коллоидных систем в функционировании клетки и целостного организма. 2. Осмос, осмотическое давление в осуществлении функций живого организма в норме и патологии. 3. Диффузия и ее значение в обмене веществ и функционировании живого организма. 4. Буферные системы. Основные характеристики и свойства. Механизм действия и биологическое значение. 5. Поверхностно-активные вещества, их биологическое значение. 6. Современные представления о строении дисперсной фазы коллоидной системы и ВМС. 7. Основные свойства гидрофобных коллоидных систем. 8. Основные свойства ВМС. 9. Почвенные коллоиды. Методы изучения почвенных коллоидов и минералов. 10. Современные представления о теории растворов и

- процессе растворения.
11. Истинные растворы. Основные свойства и значение.
 12. Броуновское движение. Суть и значение для функционирования живого организма.
 13. Сорбционные явления в природе.
 14. Сравнительная характеристика оптических свойств дисперсных систем.
 15. Сравнительная характеристика кинетических свойств дисперсных систем.
 16. Зависимость основных характеристик дисперсных систем от размера частиц дисперсной фазы.
 17. Общая характеристика белковых растворов.
 18. Поверхностные явления как свойства дисперсных систем. Биологическое значение поверхностных явлений.
 19. Исследование хлорофилла.
 20. Хроматография – суть метода, применение и значение.
 21. Электрофорез – суть метода, применение и значение.
 22. Основные свойства белков и их значение в жизнедеятельности организма.
 23. Сравнительная характеристика основных свойств дисперсных систем.
 24. Биологическое значение состояний коллоидных систем – золь и гель. Суть и механизм старения коллоидных систем.
 25. Активная реакция среды. Биологическое значение и методы определения.
 26. Термохимия. Основные законы и следствия в биологии.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТА

Для контроля и самоконтроля знаний и умений студентов по учебной дисциплине «Физическая и коллоидная химия» можно использовать следующие средства:

- устный опрос, при получении студентом разрешения к проведению лабораторных работ;
- критериально-ориентированные тесты
- защита лабораторных работ;
- опрос по выяснению знаний по теме (коллоквиум);
- рейтинговая контрольная работа;
- зачет;
- экзамен.

Текущий контроль успеваемости проводится в форме устного или программированного опроса на лабораторных занятиях с выставлением текущих оценок по десятибалльной шкале.

В качестве формы контроля по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» предусмотрены: промежуточный контроль в виде зачета, итоговый контроль – экзамен.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

- Приступая к изучению новой учебной дисциплины, студенты должны ознакомиться с учебной программой, учебно-методической и научной литературой, имеющейся в библиотеке, в репозитории, в ресурсном центре БГПУ им. М.Танка.
- В ходе лекций вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации.
- В рабочих конспектах целесообразны поля для дополняющих материал лекции пометок из рекомендуемой литературы. В конце лекции и на занятиях задавать вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.
- При подготовке к семинарам изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях по дисциплине с учетом рекомендаций преподавателя и требований учебной программы. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной учебной программой. Подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на семинар.
- При подготовке к докладу или реферативному сообщению, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления, мультимедийную презентацию.
- В ходе семинара внимательно слушать выступления своих однокурсников. При необходимости задавать им уточняющие вопросы. Принимать активное участие в обсуждении учебных вопросов: выступать с докладами, рефератами, обзорами научных статей, отдельных публикаций периодической печати, касающихся содержания темы семинарского занятия. В ходе своего выступления использовать технические средства обучения, доску и мел.
- С целью более глубокого усвоения изучаемого материала задавать вопросы преподавателю. После подведения итогов семинара устранить недостатки, отмеченные преподавателем.