

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

В. Н. Казин
Е. М. Плисс
А. И. Русаков

КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Допущено
Учебно-методическим Советом по биологии
Учебно-методического объединения
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по направлению 020200 «Биология», специальности 020201
«Биология» и другим биологическим специальностям

Ярославль 2011

УДК 544
ББК Г 5я73+Г 6я73
К 14

Рекомендовано

*Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2009/2010 учебного года*

Рецензенты:

О. Т. Касаикина, доктор химических наук, профессор
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;
кафедра физической и коллоидной химии Ивановского
государственного химико-технологического университета

К 14 **Казин, В. Н. Курс физической химии:** учебное пособие / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль : ЯрГУ, 2011. – 236 с.
ISBN 978-5-8397-0787-0

В учебном пособии изложены основные разделы физической химии: газовые законы, химическая термодинамика, химическое и фазовое равновесие, растворы, электрохимия, химическая кинетика и катализ. Материал иллюстрируется справочными данными, графиками и примерами. Показана тесная связь физической химии с другими дисциплинами, изучаемыми студентами биологических специальностей.

В конце каждого раздела приведены примеры решения задач и варианты задач для самостоятельной работы, контрольно-тестовые задания, даны контрольные вопросы для собеседования.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 020201.65 Биология, 020801.65 Экология и направлению 020800.62 Экология и природопользование (дисциплина «Физическая химия», блок ЕН), очной и заочной формы обучения.

УДК 544
ББК Г 5я73+Г 6я73

ISBN 978-5-8397-9787-0

© Ярославский
государственный университет
им. П. Г. Демидова, 2011

Оглавление

Предисловие	9
1. Газы.....	11
1.1. Общие понятия об агрегатных состояниях вещества	11
1.2. Газовые законы	12
1.3. Газовые смеси. Законы для идеальных газовых смесей	17
1.4. Реальные газы	19
Примеры решения задач	20
Задачи	21
Тестовые задания	22
Вопросы для собеседования	25
2. Первый закон термодинамики. термохимия	26
2.1. Основные понятия и определения.....	26
2.2. Первое начало термодинамики.....	28
2.2.1. Первое начало термодинамики для круговых процессов	28
2.2.2. Первое начало термодинамики для некруговых процессов	29
2.2.3. Первое начало термодинамики для бесконечно малого изменения системы	30
2.2.4. Применение первого начала термодинамики к отдельным процессам	31
2.2.5. Первое начало термодинамики и биологические процессы	32
2.3. Работа расширения идеального газа.....	34
2.4. Термохимия	35
2.4.1. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса	36
2.4.2. Стандартный тепловой эффект	38
2.4.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнения Кирхгофа	39
Примеры решения задач	42
Задачи	43

Тестовые задания	44
Вопросы для собеседования	47
3. Второй закон термодинамики. Характеристические функции и термодинамические потенциалы	48
3.1. Равновесные и неравновесные процессы	49
3.2. Обратимые и необратимые процессы.....	51
3.3. Формулировки второго начала термодинамики.....	51
3.4. Энтропия	53
3.4.1. Энтропия как критерий самопроизвольности и равновесия процесса в изолированной системе	55
3.5. Статическая природа второго начала термодинамики	56
3.6. Характеристические функции и термодинамические потенциалы.....	58
3.6.1. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)	59
3.6.2. Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики. Максимальная и максимальная полезная работа	60
3.6.3. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)	60
3.6.4. Энергия Гельмгольца и Гиббса как критерий самопроизвольности процессов и равновесия.....	61
3.6.5. Способы расчета изменения энергии Гиббса.....	64
3.7. Химическое сродство. Принцип Бертло и его несостоятельность	65
3.8. Уравнение Гиббса – Гельмгольца	66
3.9. Химический потенциал.....	67
3.10. Химическое равновесие. Константа равновесия и способы ее выражения	69
3.10.1. Уравнение изотермы химической реакции	70
3.10.2. Уравнение изобары и изохоры	72
3.10.3. Равновесие в реальных системах. Понятие о летучести и активности.....	73
3.11. Второй закон термодинамики и биологические процессы....	75

3.12. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах	77
3.12.1. Условия равновесия фаз.....	78
3.12.2. Однокомпонентные системы.....	79
3.12.3. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы	80
3.12.4. Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	81
Примеры решения задач	82
Задачи	86
Тестовые задания	89
Вопросы для собеседования	92
4. Растворы	93
4.1. Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля.....	93
4.2. Реальные растворы	96
4.3. Состав пара растворов. Законы Коновалова	98
4.4. Диаграмма «состав – давление пара»	100
4.5. Диаграмма «состав – температура кипения».....	101
4.6. Дистилляция и ректификация	103
4.7. Давление насыщенного пара в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Перегонка с водяным паром	106
4.8. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри	107
4.9. Закон распределения Нернста. Экстракция из растворов	109
4.10. Температура замерзания разбавленных растворов.....	111
4.11. Температура кипения разбавленных растворов	113
4.12. Криоскопия и эбулиоскопия	114
4.13. Осмос. Осмотическое давление.....	115
4.14. Коллигативные свойства растворов.....	117
Примеры решения задач	118
Задачи	119
Тестовые задания	120
Вопросы для собеседования	123

5. Электрохимия	124
5.1. Растворы электролитов	124
5.1.1. Проводники электрического тока	124
5.1.2. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса	125
5.1.3. Причины и механизм электролитической диссоциации.....	128
5.1.4. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель	130
5.1.5. Буферные растворы	131
5.1.6. Растворы сильных электролитов.....	134
5.1.7. Понятие об активностях и коэффициентах активности в теории сильных электролитов	137
5.1.8. Ионная сила растворов.....	138
5.1.9. Скорость движения ионов	140
5.1.10. Числа переноса	141
5.1.11. Электропроводность растворов электролитов.....	142
5.1.11.1. Удельная электропроводность	143
5.1.11.2. Молярная электропроводность	146
5.1.12. Подвижность ионов. Закон Кольрауша	147
5.1.13. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации через электропроводность. Коэффициент электропроводности	148
5.1.14. Кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование	149
Примеры решения задач	152
Задачи	153
Тестовые задания	154
Вопросы для собеседования	157
5.2. Электродные процессы и электродвижущие силы.....	158
5.2.1. Гальванический элемент.....	159
5.2.1.1. Возникновение скачка потенциала на границе «металл – раствор соли»	161
5.2.1.2. Причины возникновения диффузионного скачка потенциала	162

5.2.2. Обратимые и необратимые цепи	163
5.2.3. Связь между химической и электрической энергиями	164
5.2.4. Электродный потенциал	165
5.2.5. Классификация электродов	167
5.2.6. Водородный электрод	168
5.2.7. Электроды сравнения	169
5.2.8. Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)	173
5.2.9. Классификация гальванических элементов	171
5.2.10. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование	173
Примеры решения задач	181
Задачи	182
Тестовые задания	183
Вопросы для собеседования	186
6. Химическая кинетика и катализ	187
6.1. Скорость химической реакции	187
6.2. Кинетическая классификация химических реакций	188
6.3. Формулировка закона действия масс	192
6.4. Реакции различных порядков	194
6.5. Методы определения порядка реакции	197
6.6. Константа скорости химической реакции	199
6.7. Уравнение Аррениуса. Энергия активации	201
6.8. Сложные реакции	203
6.8.1. Обратимые (равновесные) реакции	203
6.8.2. Параллельные реакции	203
6.8.3. Конкурирующие реакции	204
6.8.4. Последовательные реакции	204
6.8.5. Квазистационарные концентрации	204
6.8.6. Сопряженные реакции	205
6.8.7. Цепные реакции	206
6.8.7.1. Неразветвленные цепные реакции	206
6.8.7.2. Разветвленные цепные реакции	208

6.9. Теории химической кинетики	209
6.9.1. Теория активных соударений	209
6.9.2. Теория активированного комплекса (переходного состояния, или абсолютных скоростей реакций)	213
6.10. Кинетика реакций в растворах	214
6.10.1. Применение теории активированного комплекса к кинетике реакций в растворах	215
6.10.2. Влияние среды на скорость гомолитических реакций	216
6.10.3. Влияние среды на скорость гетеролитических реакций	217
6.11. Введение в фотохимию.....	218
6.11.1. Фотохимические реакции	218
6.11.2. Законы фотохимии	219
6.12. Основы катализа	221
6.12.1. Особенности катализаторов	221
6.12.2. Типы катализа	223
Примеры решения задач	226
Задачи	228
Тестовые задания	229
Вопросы для собеседования	233
Рекомендуемая литература	234
Учебники и учебные пособия	234
Адреса электронных библиотек и web-сайтов	235

Предисловие

Цель настоящей книги состоит в том, чтобы дать доступное введение в современную физическую химию для студентов, получающих образование по основным химическим дисциплинам на биологических или экологических специальностях и направлениях подготовки университетов.

Важнейшее направление исследований физической химии – процессы в биологических системах. Это область сопряжения целого ряда смежных дисциплин: биофизики, биохимии, химической кинетики и т. д. Единой универсальной связкой этих наук и являются методы физической химии. Подготовка специалистов – биологов и экологов – предполагает освоение этих методов и умение применять их для решения многочисленных задач в различных сферах науки и техники. При этом приходится констатировать, что студентам довольно сложно освоить весьма непростой и объемный материал, читаемый в течение одного семестра.

Одна из основных причин сложившейся ситуации состоит в том, что физико-математическая подготовка обучающихся на биологических или экологических специальностях и направлениях подготовки университетов не всегда достаточна, ввиду ограниченности отводимых на эти курсы часов. В результате возникают проблемы с освоением насыщенных физикой и математикой специальных курсов физической химии. К такому выводу авторов привел многолетний опыт чтения лекций на химических и биологических специальностях университетов по таким курсам, как «Физическая химия», «Физико-химические методы исследования», «Химическая кинетика и катализ», «Строение молекул», «Квантовая химия».

Приведенные соображения и определили структуру настоящего учебного пособия. Мы постарались избежать излишней «математизации» курса, при этом дать представление об основных разделах физической химии.

Авторы не ставили себе целью написать всеобъемлющее учебное пособие по рассматриваемым проблемам: для этого имеются соответствующие учебники по физической химии, тео-

рии строения и квантовой химии, химической кинетике и т. п. Наш курс носит вводный характер и, думаем, послужит студентам неким ориентиром в море физико-химической информации. Именно поэтому в данном пособии ряд разделов физической химии дается в кратком изложении. Недостающие сведения студенты всегда могут найти в учебниках и монографиях. Для этого пособие снабжено списком рекомендуемой литературы и адресами соответствующих web-сайтов и электронных библиотек. Кроме этого, в конце каждой главы приведены задачи с примерами типовых решений и тестовые задания для самопроверки.

Надеемся, что данное пособие не только будет полезно студентам, но и вызовет интерес у аспирантов, научных работников, специализирующихся в областях физической химии, а также у школьных преподавателей химии и биологии.

1. Газы

1.1. Общие понятия об агрегатных состояниях вещества

Агрегатное состояние – состояние вещества, характеризующееся определёнными качественными свойствами: способностью или неспособностью сохранять объём и форму, наличием или отсутствием дальнего и ближнего порядка и другими. Изменение агрегатного состояния сопровождается скачкообразным изменением свободной энергии, энтропии, плотности и других основных физических свойств. Агрегатное состояние – результат фазового перехода.

В современной физике выделяют следующие агрегатные состояния: твёрдое тело, жидкость, газ, плазма.

Газы. Большинство газов – ковалентные соединения или простые вещества. Наиболее характерным свойством газов является их сжимаемость и способность расширяться. Газы не имеют собственной формы и собственного объема, они расширяются до тех пор, пока не заполнят равномерно весь сосуд, куда их поместили. Газы способны смешиваться друг с другом в любых отношениях. Газы – беспорядочно движущиеся в пространстве и слабо взаимодействующие молекулы.

Жидкости. В жидком состоянии могут находиться металлические, ионные и ковалентные соединения (пример: ртуть, разбавленная соляная кислота, бензол). Подобно газам жидкости не имеют определенной формы. Сжимаемость жидкостей очень мала. Жидкое состояние характеризуется большой энергией взаимодействия молекул и значительно меньшим свободным пробегом.

Твердые вещества. В твердом состоянии, как и в жидком, могут находиться металлические, ионные или ковалентные соединения. Они образованы частицами, которыми совершают колебательные движения около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Твердые тела отличаются от жидкостей и газов наличием собственной формы и определенного объема.

Плазма – полностью или частично ионизированный газ. Плазма состоит из положительных ионов и несвязанных электронов. Она существует, например, в верхних слоях атмосферы Земли. Свыше 99% вещества во всей Вселенной существует в виде плазмы.

Понятие агрегатного состояния достаточно условно: существуют аморфные тела, сохраняющие структуру жидкости и обладающие небольшой текучестью; высокоэластичные состояния некоторых полимеров, представляющие нечто среднее между стеклообразным и жидким состоянием, жидкие кристаллы и другие. Также существуют плавные переходы между некоторыми агрегатными состояниями. С другой стороны, стоит отметить наличие нескольких различных состояний твёрдых тел, например графит, алмаз и уголь, относящиеся к одному агрегатному состоянию. Для описания различных состояний в физике чаще используется более широкое понятие фазы.

1.2. Газовые законы

Газовые законы – это математические соотношения между температурой, давлением и объемом газов. Начнем с обсуждения единиц измерения температуры, давления и объема.

Температура (Т). В научных исследованиях используются две шкалы измерения температур. Абсолютная шкала температур, которую предложил У. Кельвин в 1848 г., использует в качестве единицы измерения кельвин (К). В любой абсолютной шкале измерения существуют только положительные значения, а нуль в такой шкале означает полное отсутствие измеряемой величины. В абсолютной шкале температур точка 0 К называется абсолютным нулем. Температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, т. к. в ней допустимы отрицательные значения температуры. В международной системе единиц СИ единицей температуры является кельвин. Эта единица используется во всех вычислениях с участием температуры. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу требует добавления к первой численной величине 273,15.

Давление (р). В системе СИ единицей давления является паскаль (Па), который определяется как давление, создаваемое

силой в один ньютон, действующей перпендикулярно к поверхности площадью в 1 м^2 :

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2,$$

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}.$$

В качестве единицы измерения давления часто используются атмосфера (атм), миллиметры ртутного столба (мм рт. ст., или мм Hg).

Давление, равное 1 атм, создает земная атмосфера на уровне моря при температуре 0°С , поддерживая столбик ртути высотой 760 мм.

При измерении низких давлений часто пользуются единицей, которая называется «торр» (по имени итальянского математика и физика Э. Торричелли). В 1643 г. Торричелли установил, что атмосферное давление определяет высоту, до которой жидкость поднимается в трубке, перевернутой над тарелкой с той же жидкостью. Это привело к созданию барометра.

Объем (V). В системе СИ единицей объема является кубический метр (м^3), а производными единицами: см^3 и дм^3 :

$$1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3, \quad 1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3, \quad 1 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ см}^3.$$

Стандартные (нормальные) температура и давление

Известно, что объем газа зависит от его температуры и давления. Поэтому, сравнивая объемы газов, необходимо уравнивать их температуру и давление. Принято указывать объем газа и другие физические свойства при определенных условиях – стандартных температуре и давлении.

Стандартной температурой считается 273 К (0°С), а стандартным давлением до 1984 г. считалось значение 101325 Па (т. е. 1 атм, или 760 мм рт. ст.). Однако в настоящее время принято считать стандартным давлением 100 кПа .

Закон Бойля – Мариотта

Количественное соотношение между объемом и давлением газа впервые установил Роберт Бойль в 1662 г. (Э. Мариотт установил этот закон в 1667 г.): ***при постоянной температуре объем газа обратно пропорционален его давлению.***

Этот закон применим к любому фиксированному количеству газа. Как видно из рис. 1.1, его графическое представление может быть разным.

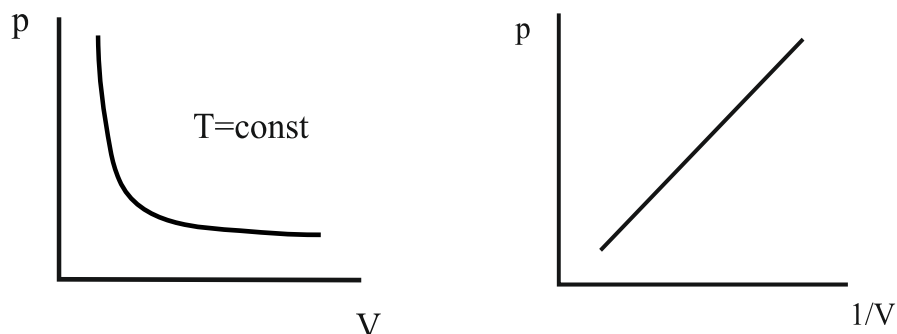


Рис. 1.1. Графические формы представления закона Бойля – Мариотта

Математически это записывается так: $V \propto 1/p$. Следовательно, $pV = \text{const}$. Однако обычно закон Бойля – Мариотта записывают в виде:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2.$$

Такая запись позволяет, например, зная исходный объем газа V_1 и его давление p_1 , вычислить давление p_2 в новом объеме V_2 .

Закон Гей-Люссака (закон Шарля)

В 1787 г. Э.-Г. Шарль показал, что **при постоянном давлении объем газа изменяется пропорционально его температуре**.

Эта зависимость представлена в графической форме на рис. 1.2, из которого видно, что объем газа линейно связан с его температурой. В математической форме эта зависимость выражается так: $V \propto T$.

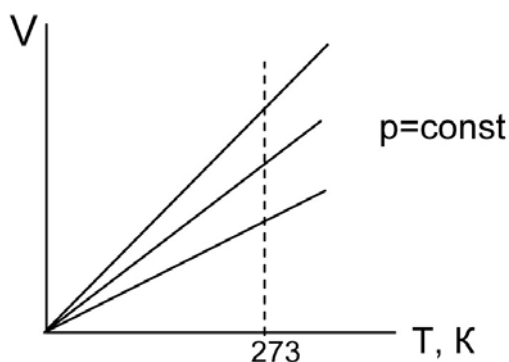


Рис. 1.2. Закон Гей-Люссака (Шарля)

Однако закон Шарля чаще записывают: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

Закон Шарля усовершенствовал Ж. Гей-Люссак, который в 1802 г. установил, что объем газа при изменении его температуры на 1° С изменяется на 1/273 часть того объема, который он занимал при 0° С. Отсюда следует, что если взять произвольный объем любого газа при 0° С и при постоянном давлении уменьшить его температуру на 273° С, то конечный объем окажется равным нулю. Это соответствует температуре -273° С, или 0 К. Такая температура называется абсолютным нулем. Абсолютный нуль, строго говоря, недостижим. Однако в лабораторных условиях удается достичь температур, отличающихся от абсолютного нуля всего на 0,001 К. При таких температурах беспорядочные движения молекул практически прекращаются. Это приводит к появлению удивительных свойств. Например, металлы, охлажденные до температур, близких к абсолютному нулю, почти полностью утрачивают электрическое сопротивление и становятся сверхпроводящими.

В 1987 г. обнаружены вещества (керамика, спеченная из оксидов лантаноидных элементов, бария и меди), которые становятся сверхпроводящими при сравнительно высоких температурах, порядка 100 К (-173° С).

Объединенный газовый закон. Уравнение Менделеева – Клапейрона

Объединяя закон Бойля – Мариотта и Гей-Люссака, можно получить следующее уравнение (это математическое выражение объединенного газового закона):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \text{ или } \frac{pV}{T} = \text{const.}$$

Точное значение постоянной в правой части этого уравнения зависит от количества газа. Если количество газа $n=1$ моль, то соответствующая постоянная обозначается буквой R и называется «газовая постоянная»:

$$\frac{pV_m}{T} = R, \quad V_m - \text{объем одного моля.}$$

Для n молей газа получается уравнение:

$$\frac{pV}{T} = nR, \text{ или } pV = nRT.$$

В такой форме объединенный газовый закон называется уравнением состояния идеального газа. Уравнение состояния – это уравнение, связывающее между собой параметры состояния газа (давление, объем и температуру).

Идеальный газ – газ, который при любых температурах и давлениях полностью подчиняется уравнению состояния идеального газа (простым газовым законам).

Это гипотетический (воображаемый) газ. Понятие об идеальных газах введено для того, чтобы иметь возможность сравнивать свойства реальных газов друг с другом. Реальные газы хорошо подчиняются уравнению состояния идеального газа при низких давлениях ($p \rightarrow 0$) и высоких температурах.

Идеальный газ обладает следующими свойствами: объем молекул газа бесконечно мал; молекулы между собой не взаимодействуют (при столкновении ведут себя как упругие шары).

Закон Авогадро

В 1811 г. итальянский физик и химик А. Авогадро выдвинул гипотезу, которая впоследствии получила название закона Авогадро: **в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении содержится одинаковое число молекул.**

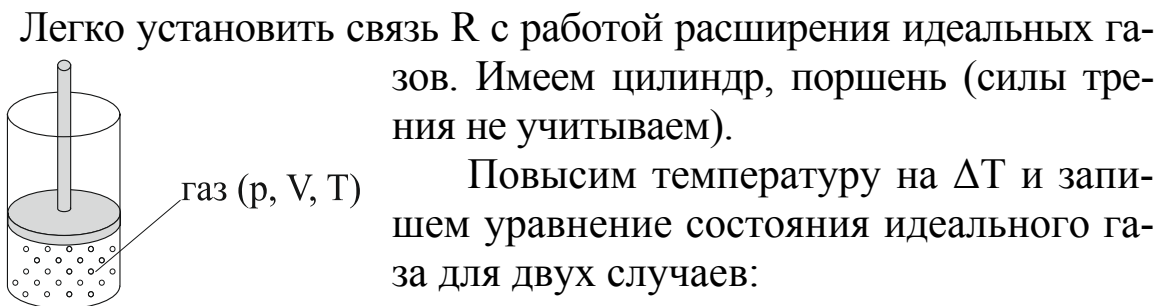
Число молекул в одном моле любого газа равно $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (постоянная Авогадро). Поскольку один моль любого газа всегда содержит одинаковое число молекул, из закона Авогадро следует (**следствие из закона Авогадро**): **один моль любого газа всегда занимает один и тот же объем.**

Эта величина называется молярным объемом. При нормальных условиях $V_m = 22,4$ дм³. В системе СИ: $V_m = 2,24 \cdot 10^{-2}$ м³/моль.

Газовая постоянная

Если $n=1$ моль, то: $pV_m = RT$, где V_m – молярный объем.

Это уравнение читается так: произведение давления на объем пропорционально абсолютной температуре.



Легко установить связь R с работой расширения идеальных газов. Имеем цилиндр, поршень (силы трения не учитываем).

Повысим температуру на ΔT и запишем уравнение состояния идеального газа для двух случаев:

$$pV_m = RT, \quad (1)$$

$$p(V_m + \Delta V) = R(T + \Delta T), \quad (2)$$

где ΔV – изменение объема.

Вычитаем первое уравнение из второго, получаем:
 $p \Delta V = R \Delta T$.

Произведение давления на изменение объема есть работа, совершаемая системой (из гидродинамики). Если $\Delta T = 1$, то $A = R$.

Физический смысл газовой постоянной (R): *газовая постоянная равна работе расширения одного моля идеального газа в результате нагревания на 1° при постоянном давлении (изобарическое расширение).*

Численное значение R зависит от того, в каких единицах выражать величины, входящие в уравнение состояния идеального газа. Как рассчитать R ?

$$pV_m = RT, \text{ отсюда } R = \frac{pV_m}{T} = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 273,15} = 0,082, [\text{атм л К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}].$$

$$\text{В системе СИ: } R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$1 \text{ кал} = 4,187 \text{ Дж, т. е. } R = 8,314 / 4,187 = 1,987 \text{ кал К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

1.3. Газовые смеси.

Законы для идеальных газовых смесей

В газовых смесях каждый газ ведет себя независимо от поведения остальных газов, входящих в состав смеси.

Закон Дальтона (закон аддитивности парциальных давлений): *общее давление газовой смеси равняется сумме парциальных давлений компонентов газовой смеси:*

$$p_{\text{общ.}} = p_A + p_B + p_C + \dots + p_i = \sum p_i.$$

Парциальным давлением компонента газовой смеси называется давление, которое производил бы этот компонент в отсутствие остальных, находясь в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, как и в смеси.

Закон Амага (закон аддитивности парциальных объемов): **общий объем газовой смеси равен сумме парциальных объемов компонентов:**

$$V_{\text{общ.}} = V_A + V_B + V_C + \dots + V_i = \sum V_i.$$

Парциальным объемом компонента газовой смеси называется объем, который занимал бы этот компонент в отсутствие остальных, находясь в том же количестве, под тем же давлением и при той же температуре, как и в смеси.

Следствия из закона Дальтона и Амага

Имеем газовую смесь:

$$p_A V = n_A RT, \quad p_B V = n_B RT, \quad p_i V = n_i RT,$$

отсюда:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}, \quad p_B = \frac{n_B RT}{V}, \quad p_i = \frac{n_i RT}{V},$$

$$p_{\text{общ}} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \dots + \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} (n_A + n_B + \dots + n_i), \quad p_{\text{общ}} = \sum n_i \frac{RT}{V}.$$

Найдем отношение:
$$\frac{p_i}{p_{\text{общ}}} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\sum n_i \cdot \frac{RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = N_i,$$

где N_i – мольная доля компонента «i».

Отношение числа молей данного компонента к общему числу молей компонентов смеси называется **мольной долей данного компонента**.

Сумма мольных долей всех компонентов равна 1. Получаем:

$$p_i = N_i \cdot p_{\text{общ.}}$$

Следствие из закона Дальтона: парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению мольной доли этого компонента на общее давление газовой смеси.

Следствие из закона Амага: парциальный объем компонента газовой смеси равен произведению мольной доли этого компонента на общий объем газовой смеси:

$$V_i = N_i \cdot V_{\text{общ}}.$$

1.4. Реальные газы

Реальные газы не подчиняются строго уравнению состояния идеального газа. Отклонения увеличиваются с повышением давления и уменьшением температуры. Отклонения их свойств от свойств идеального газа обнаруживаются, если построить график зависимости величины pV/nRT от давления p . Для идеального газа такой график представляет собой прямую линию, параллельную оси давлений (рис. 1.3).

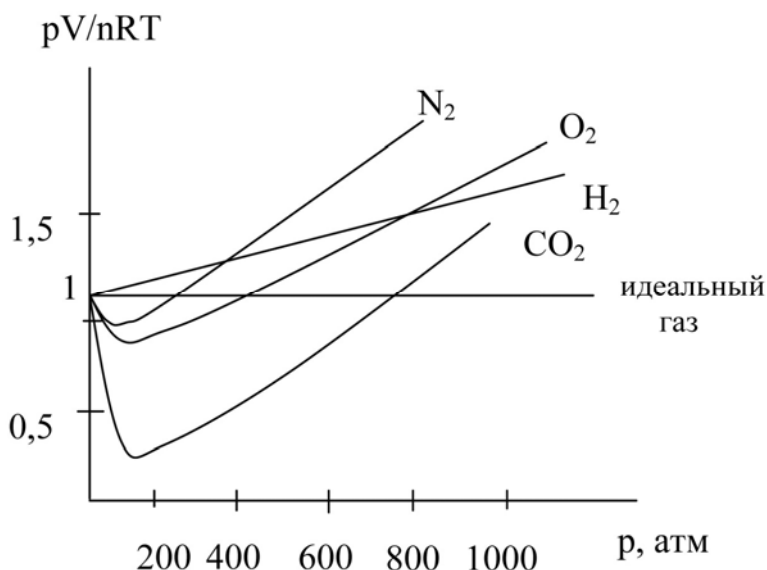


Рис. 1.3. Отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа при 273 K

Степень отклонения от свойств идеального газа и характер этого отклонения зависят от природы конкретного реального газа, давления и температуры. Следует отметить, что отклонения становятся более выраженными при высоких давлениях и низких температурах. Для многоатомных газов (CO_2) отклонение возрастает.

Отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа объясняются наличием сил притяжения между молекулами газа и наличием определенного собственного объема у каждой молекулы газа. Отступлений нет при предельных условиях, т. е. $p \rightarrow 0$.

Предложено несколько сот уравнений состояния реальных газов. Наибольшее распространение вследствие простоты и физической обоснованности получило уравнение Я.-Д. Ван-дер-Ваальса. В 1873 г. Ван-дер-Ваальс усовершенствовал уравнение состояния идеального газа с учетом отклонений от него свойств реальных газов. Для одного моля реального газа уравнение имеет вид:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT,$$

где член a/V^2 учитывает внутреннее давление и характеризует степень межмолекулярного взаимодействия; b – постоянная, которая учитывает собственный объем молекул, она не равна собственному объему, а равна, приблизительно, учетверенному объему.

Для n молей реального газа:

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT.$$

Коэффициенты «а» и «b» зависят от природы газа, т. е. уравнение не является универсальным, т. к. для каждого газа существуют свои значения постоянных «а» и «b».

Примеры решения задач

Задача 1. Пары органического вещества массой 1,17 г при 423 К и $1,00 \cdot 10^5$ Па занимают объем 0,447 л. Вычислите молярную массу соединения.

Решение. Молярную массу вещества вычисляем из уравнения:

$$n = pV/(RT) = m/M,$$

где m – масса вещества; M – молярная масса вещества.

$$M = \frac{8,314 \cdot 423 \cdot 1,17}{1,00 \cdot 10^5 \cdot 0,447 \cdot 10^{-3}} = 92 \text{ г/моль.}$$

Задача 2. Через ацетон при постоянном давлении $0,974 \cdot 10^5$ Па и 293 К был пропущен сухой воздух объемом 2,93 л, при этом масса ацетона уменьшилась на 2,2 г. Определите давление насыщенного пара ацетона при этой температуре.

Решение. Определяем количества веществ ацетона и воздуха:

$$n_{\text{ац}} = n_{\text{ац}}/M_{\text{ац}} = 2,2/58 = 0,038 \text{ моль},$$

$$n_{\text{возд}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,974 \cdot 10^5 \cdot 2,93 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 0,117 \text{ моль}.$$

Рассчитываем молярную долю ацетона в газовой смеси, а затем парциальное давление ацетона по уравнению Дальтона:

$$N_{\text{ац}} = \frac{n_{\text{ац}}}{n_{\text{ац}} + n_{\text{возд}}} = \frac{0,038}{0,038 + 0,117} = 0,245 \text{ моль},$$

$$P_{\text{ац}} = PN_{\text{ац}} = 0,974 \cdot 10^5 \cdot 0,245 = 2,38 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Задачи

1. Приведите к нормальным условиям газ, занимающий при 373 К и $p = 3,0 \cdot 10^2$ Па объем 27 л.

2. Определите молекулярную массу вещества, если плотность его пара при 373 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па равна 2,55 г/л.

3. Какое количество диоксида углерода при $5,066 \cdot 10^5$ Па и 323 К занимает одинаковый объем с 1 г гелия при $1,013 \cdot 10^4$ Па и 273,15 К? Чему равны плотности этих газов?

4. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12,5 МПа, равна 20°C. Предельное давление, которое выдерживает баллон, 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

5. Сосуд наполнен смесью кислорода и азота. При каком соотношении парциальных давлений массы обоих газов будут одинаковы?

6. Для газовой смеси массового состава (%): Cl_2 – 67; Br_2 – 28; O_2 – 5, вычислите: 1) объемный состав; 2) парциальные давления компонентов; 3) объем 1 кг смеси. Общее давление $1,013 \cdot 10^5$ Па, температура 373 К.

7. Рассчитайте давление, под которым находятся 32 г кислорода в объеме 0,6 л при температуре 20°C, используя: а) уравнение Менделеева–Клапейрона, б) уравнение Ван-дер-Ваальса. Поясните различие между двумя результатами.

8. Какое количество CO_2 может вместить стальной сосуд объемом $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ при температуре 473 К и давлении 162,1 МПа? Расчет проведите через коэффициент сжимаемости.

9. Вычислите по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг метана станет равным $0,1 \text{ м}^3$ при 2,026 МПа.

10. Вычислите с использованием коэффициента сжимаемости объем 1 кг хлора при 450 К и давлении 80 МПа.

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. Математическое выражение закона Амага:

А. $pV = nRT$.

Б. $p_1 V_1 = p_2 V_2$.

В. $p_{\text{общ.}} = \sum p_i$.

Г. $V_{\text{общ.}} = \sum V_i$

2. Следствие из закона Дальтона:

А. $V_m = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$. Б. $p_i = N_i \cdot p_{\text{общ.}}$

В. $pV = \text{const}$.

Г. $V_i = N_i \cdot V_{\text{общ.}}$

3. Уравнение состояния идеального газа:

А. $pV/T = \text{const}$.

Б. $V_1/T_1 = V_2/T_2$.

В. $p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2$.

Г. $pV = nRT$.

4. Закон Бойля – Мариотта:

А. При постоянном давлении объем газа изменяется пропорционально его температуре.

Б. Один моль любого газа всегда занимает один и тот же объем.

В. При постоянной температуре объем газа обратно пропорционален его давлению.

Г. В равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

5. Математическое выражение закона Гей-Люссака:

А. $pV = nRT$.

Б. $V_1/T_1 = V_2/T_2$.

В. $p_1V_1 = p_2V_2$.

Г. $p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$.

Выберите несколько правильных ответов

1. Универсальная газовая постоянная (R) может иметь размерность:

А. $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Б. $\text{атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В. $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Г. $\text{Дж} \cdot \text{кг} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Д. $\text{кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Свойства идеального газа:

А. Не имеет запаха.

Б. Объем молекул бесконечно мал.

В. Неограниченно растворяется в воде.

Г. Молекулы не взаимодействуют между собой.

3. Математическое выражение объединенного газового закона:

А. $pV = nRT$.

Б. $pV/T = \text{const}$.

В. $p_1V_1 = p_2V_2$.

Г. $p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$.

4. Математическое выражение закона Бойля – Мариотта:

А. $V/T = \text{const}$.

Б. $p_1V_1 = p_2V_2$.

В. $V_1/T_1 = V_2/T_2$.

Г. $pV = \text{const}$.

Д. $V \propto 1/p$.

Е. $V \propto T$.

5. Мольная доля (N_i) определяется соотношением:

А. $N_i = m/M$.

Б. $N_i = n_i/\Sigma n_i$.

В. $N_i = V/V_m$.

Г. $N_i = \% \text{мол} / 100$.

Установите соответствие

І. Нормальные (стандартные) условия: Величины:

1. Температура.

А. $T = 298\text{К}$.

2. Давление.

Б. $p = 100\text{кПа}$.

В. $T = 25^\circ\text{C}$.

Г. $p = 760 \text{ мм.рт.ст.}$.

Д. $T = 273\text{К}$.

Е. $P = 1\text{атм}$.

II. Объект:

1. Идеальный газ.
2. Идеальная газовая смесь.

Законы:

- А. Закон Амага.
- Б. Закон Бойля – Мариотта.
- В. Закон Гей-Люссака.
- Г. Закон Дальтона.
- Д. Закон Авогадро.

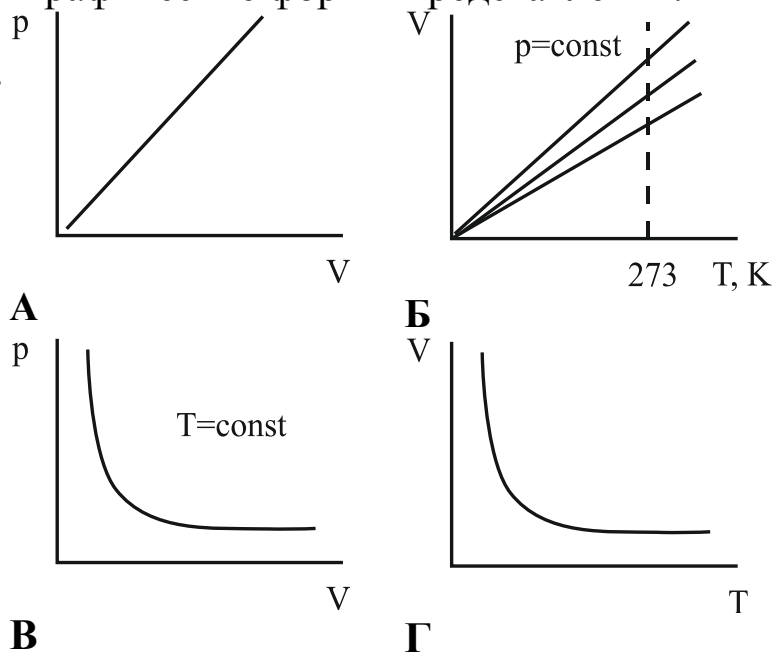
III. Реальные газы подчиняются уравнению состояния идеального газа при следующих условиях:

1. Температура.
 2. Давление.
- А. Высокое давление.
 - Б. Низкая температура.
 - В. $p \rightarrow 0$.
 - Г. $T = 273\text{K}$.
 - Д. Высокая температура.
 - Е. $p = 1\text{атм}$.

IV. Газовые законы:

1. Закон Гей-Люссака
2. Закон Бойля – Мариотта

Графические формы представления:



V. Параметры состояния:

1. Температура.
2. Давление.
3. Объем.

Единицы измерения в международной системе единиц (СИ):

- А. атм.
- Б. л.
- В. Кельвин (K).
- Г. м^3 .
- Д. $^{\circ}\text{C}$.
- Е. Па.

Вопросы для собеседования

1. Законы идеальных газов. Газовая постоянная, ее физический смысл.

2. Понятия парциального давления и парциального объема. Законы Дальтона и Амага, следствия из них.

3. Реальные газы. Отклонения реальных газов от законов идеальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

2. Первый закон термодинамики. Термохимия

Химическая термодинамика изучает законы, описывающие обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой, в частности превращение тепловой энергии в другие формы энергий. В основе её лежат два закона: первое и второе начала термодинамики. В химической термодинамике нет параметра времени, поэтому она не дает ответа, как скоро наступает данное состояние. Химическая термодинамика рассматривает три основных вопроса: 1) составление тепловых балансов тех или иных химических процессов; 2) расчет фазового равновесия; 3) расчет химического равновесия.

Она позволяет, не прибегая к опыту, решать следующие задачи: 1) определить условия, при которых данный процесс становится возможным; 2) выяснить, каким путем можно устранить или вообще избежать протекания побочных процессов; 3) найти оптимальные условия (температуру, давление, концентрации реагирующих веществ) процесса; 4) выяснить направление и предел протекания процесса.

2.1. Основные понятия и определения

Система – это тело или совокупность тел, обособляемых нами от окружающего мира или среды для рассмотрения (реактор, клетка, организм и т. д.).

Различают системы трех типов: изолированные, открытые и закрытые.

Если вне системы нет тел, с которыми она взаимодействует (нет обмена веществом и энергией, $V=const$), то такая система называется изолированной. Изолированная система – это только идеализация.

<u>Система</u>	<u>Масса</u>	<u>Энергия</u>
1. Изолированная	не измен.	не измен.
2. Закрытая	не измен.	измен.
3. Открытая	измен.	измен.

Если система состоит из одной фазы, то система гомогенная, из нескольких фаз – гетерогенная.

Если состояние системы не изменяется в течение длительного времени и эта неизменность не обусловлена никакими внешними признаками, то это означает, ***что система находится в равновесии.***

Состояние системы характеризуется совокупностью интенсивных и экстенсивных свойств, называемых ***термодинамическими параметрами состояния, или функциями состояния системы.***

Интенсивными называются свойства, численные значения которых не пропорциональны массе (давление, температура, потенциал, мольный или удельный объем, концентрация).

Экстенсивными называются свойства, численные значения которых пропорциональны массе (объем, энтропия и др.).

Изменение свойств системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра, называется ***термодинамическим процессом.***

Будем рассматривать следующие термодинамические процессы: 1) изотермический ($T=\text{const}$); 2) изобарный ($p=\text{const}$); 3) изохорный ($V=\text{const}$); 4) адиабатический ($\Delta Q=0$, без теплообмена).

Взаимодействие системы с окружающей средой связано с теплопередачей и совершением работы. Необходимо отметить, что ***теплота, как и работа, есть форма передачи энергии от одного тела к другому, т. е. теплота (и работа) характеризуют процесс, но не состояние систем.***

Термодинамика различает положительную и отрицательную теплоту и работу: ***положительная теплота (+Q)*** – теплота, поглощенная системой; ***отрицательная теплота (-Q)*** – теплота, отданная системой.

Термохимия (\bar{Q}): теплота положительная – если она выделяется системой, теплота отрицательная – если она поглощается системой:

$$+Q = -\bar{Q}.$$

Положительная работа (+A) – работа, совершаемая системой против внешних сил (например, при расширении газа). ***От-***

рицательная работа (-A) – работа, совершаемая внешними силами над системой (при сжатии газа).

2.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является количественным выражением закона сохранения энергии применительно к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы. В 1745–1746 гг. первое начало термодинамики сформировал М. В. Ломоносов, далее оно получило развитие в работах Г. И. Гесса, Д. П. Джоуля и др. Первый закон термодинамики является постулатом (многовековой человеческий опыт).

2.2.1. Первое начало термодинамики для круговых процессов

Круговым процессом называется такой процесс, при котором изменение любого термодинамического параметра равно нулю.

Если в ряде систем протекают круговые термодинамические процессы и для каждого из них подсчитать баланс теплоты и баланс работы, то согласно опыту, независимо от характера процесса и природы системы:

$$\frac{\sum Q_1}{\sum A_1} = \frac{\sum Q_2}{\sum A_2} = \dots = \text{const}, \text{ или } \frac{Q}{A} = \text{const}.$$

Если теплоту и работу выразить в одних единицах, то

$$\frac{Q}{A} = 1, Q=A, \text{ или } Q - A=0.$$

Это математическая формулировка первого закона термодинамики для круговых процессов (установил Джоуль).

Отсюда формулировки первого начала термодинамики:

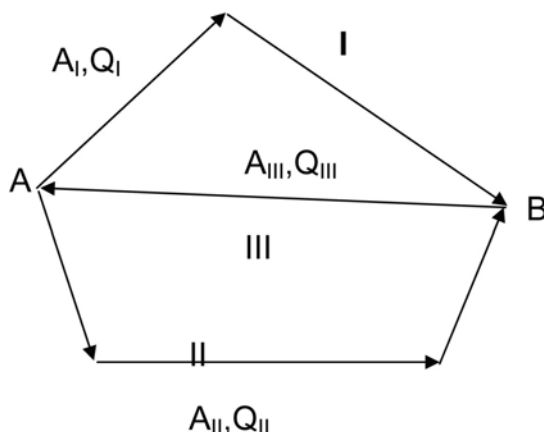
1. Невозможно построить такую машину, которая, повторяя произвольное число раз один и тот же процесс, способна была бы увеличивать количество энергии в изолированной системе.

2. Вечный двигатель первого рода невозможен, или нельзя совершить работу без затрат энергии.

Вечный двигатель первого рода – это механизм, который создает работу, не затрачивая энергии.

2.2.2. Первое начало термодинамики для некруговых процессов

Представим себе, что система совершает некруговой (незамкнутый) процесс из состояния **A** в состояние **B** по пути I, и при этом совершает работу A_I и поглощает теплоту Q_I .



Далее система из состояния **A** в состояние **B** может перейти по пути II, совершая работу A_2 и поглощая теплоту Q_2 . Мы имеем некруговые процессы. Некруговые процессы мы заменим круговыми. Пусть система вернется из состояния **B** в исходное состояние **A** по пути III. Применим первое начало термодинамики для круговых процессов: $Q=A$.

$$\begin{aligned} \text{Получим: } Q_I + Q_{III} &= A_I + A_{III} \\ Q_{II} + Q_{III} &= A_{II} + A_{III} \\ \hline Q_I - Q_{II} &= A_I - A_{II} \end{aligned}$$

$$\text{или } Q_I - A_I = Q_{II} - A_{II} = \text{const}$$

Разность между теплотой, поглощенной системой, и работой является величиной постоянной и не зависящей от пути протекания процесса. Если какая-то величина не зависит от пути процесса, то эта величина есть **свойство системы (функция состояния системы)**. Это свойство системы называется **внутренней энергией** и обозначается буквой «U». В каждом состоянии система, наряду с определенными значениями V, p, T и т. д., обладает определенной внутренней энергией U.

Можно записать: $Q - A = \Delta U$, где $\Delta U = U_2 - U_1$, Δ (дельта) означает конечную разность свойства системы. Мы никогда не знаем абсолютное значение внутренней энергии какой-нибудь системы (нет возможности), но можно определить изменение энергии в том или ином процессе.

Математическая формулировка I начала термодинамики для некруговых процессов: $Q = \Delta U + A$.

Одна из формулировок первого начала термодинамики: *поглощенная системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение внешней работы.*

Внутренняя энергия складывается из различных видов энергии: энергия поступательного и вращательного движения молекул, энергия колебательного движения атомов и атомных групп в молекуле, энергия движения электронов, внутриядерная, энергия межмолекулярного взаимодействия и т. д.

Внутренняя энергия в термодинамике совпадает с полной энергией, т. к. термодинамика рассматривает неподвижные системы в отсутствие внешнего поля. Внутренняя энергия включает кинетическую и потенциальную энергию системы в целом.

Кинетическая энергия – это энергия, связанная с движением тела (поступательным, вращательным, колебательным):

$$E_k = mW^2/2,$$

где m – масса, W – скорость.

Потенциальная энергия – это энергия, запасенная телом (обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц; энергия связи и т. д.):

$$E_{\pi} = q_1 \cdot q_2/r,$$

где q_1, q_2 – заряды частиц, r – расстояние между ними.

2.2.3. Первое начало термодинамики для бесконечно малого изменения системы

Если система испытывает лишь бесконечно малое изменение, то I-ое начало термодинамики записывают в виде:

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

В химической термодинамике рассматривается работа только против сил внутреннего давления (работа расширения): $\delta A = p dV$.

Получаем: $\delta Q = dU + p dV$.

Здесь показано различие между функцией состояния системы « dU » (функция не зависит от пути процесса, это означает, что бесконечно малое ее изменение является полным дифференциалом d) и просто бесконечно малыми количествами теплоты и работы δQ и δA (не являющимися функциями состояния системы, т. к. δQ и δA зависят от пути процесса).

2.2.4. Применение первого начала термодинамики к отдельным процессам

$$\delta Q = dU + p dV$$

1. Изохорный процесс: $V=\text{const}$, $dV=0$.

Если объем системы в ходе процесса остается постоянным, то работа не совершается, тогда $dV=0$:

$$\delta Q_v = dU \text{ или } Q_v = \Delta U.$$

Q_v – тепловая энергия процесса, при $V=\text{const}$, равна изменению внутренней энергии и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояний системы, т. е. δQ приобретает в отдельных случаях свойства полного дифференциала (от пути процесса не зависит).

Таким образом, *количество поглощенной теплоты при постоянном объеме идет на увеличение внутренней энергии.*

2. Изобарный процесс: $p=\text{const}$, $dp=0$.

Проинтегрируем уравнение I начала термодинамики: $\delta Q = dU + p dV$, получим $Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$, или

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1.$$

Группируем слагаемые с одним индексом:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Так как, p и V – параметры состояния, а U – функция состояния, то сумма $(U + pV)$ является также функцией состояния сис-

темы и ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояний. Эта функция называется энтальпией и обозначается символом «H»:

$$H = U + pV.$$

Теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы:

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

Если энтальпия продуктов оказывается меньше энтальпии исходных реагентов, т. е. ΔH отрицательно, реакцию называют **экзотермической**. Если энтальпия продуктов выше энтальпии реагентов, т. е. ΔH положительно, реакция называется **эндотермической**.

Для бесконечно малых величин $\delta Q_p = dH$, т. е. δQ_p приобретает свойство полного дифференциала.

3. Адиабатический процесс: $\delta Q=0$, т. е. система находится в адиабатической оболочке, исключающей всякий обмен теплотой с внешней средой. В этом случае $p \cdot dV = -dU$.

Поскольку $\int p dV = A$, то $A = -U = -(U_1 - U_2) = U_1 - U_2$, т. е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы.

2.2.5. Первое начало термодинамики и биологические процессы

Первый закон термодинамики – это закон о сохранении энергии и об эквивалентности работы и теплоты. Работа и теплота представляют собой разные формы энергии и переходят одна в другую. Закон утверждает, что энергию нельзя ни создать заново, ни уничтожить, она лишь переходит из одной формы в другую.

Еще в 1780 г. А. Л. Лавуазье и П. С. Лаплас провели опыт: в ледяной калориметр поместили морскую свинку и следили, как изменяются тепловые эффекты внутри и вне организма. Они совпали.

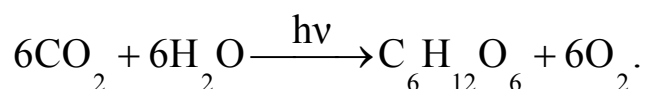
Изменения в энтальпии, сопровождающие окисление питательных веществ, уже с давних времен привлекали внимание как химиков, так и физиков. Теплота сгорания ($-\Delta H_c$) обычно определяется калориметрически. Так как интерес представляет ΔH про-

цесса, при котором продуктами сгорания являются углекислый газ, вода, элементарный азот и сера, нужно вводить поправку на образование окисей двух последних элементов. В итоге можно получить с очень хорошей точностью ΔH_c как для биохимических соединений, так и для многокомпонентных пищевых продуктов. В последние годы определение с помощью микрокалориметра довольно малых значений ΔH для различных химических или биохимических реакций стало рутинной процедурой.

Можно ли с чисто термохимической точки зрения рассматривать организм человека или животного как катализатор процессов сгорания пищевых продуктов? Чтобы ответить на этот вопрос, были построены большие калориметры, в которые можно поместить человека или животное. Если человек, находясь в калориметре, не теряет и не прибавляет в весе, то выделяемое им тепло как раз и должно быть равно теплоте сгорания ($-H_c$) пищевых продуктов, превращающихся в CO_2 , воду и мочевины. Это положение подтвердилось экспериментально, что у нас удивления не вызывает, однако в начале XX столетия, когда такие эксперименты ставились впервые, многие ученые сомневались в применимости первого закона термодинамики к живым организмам.

На практике калориметрические измерения на живых организмах сопряжены с множеством трудностей, связанных с невозможностью точно измерить количество выделившегося тепла, с неопределенностью в количестве запасенных питательных веществ, с необходимостью введения поправок в ΔH_c в связи с образованием продуктов обмена. Тем не менее такие измерения энергообмена имеют важное значение для организации питания и медицины. Разработаны косвенные калориметрические методы, позволяющие измерить уровень основного обмена у человека. Основной обмен, как правило, пропорционален площади поверхности тела. Для девушек эта величина составляет в среднем $\approx 154 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, для юношей $\approx 172 \text{ кДж} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

Применимость первого закона термодинамики при изучении биологических и экологических систем можно показать на примере фотосинтеза:



Листья содержат хлорофилл в виде хлоропластов. Для фотосинтеза используется не более 2 % от падающей на лист солнечной энергии. Она превращается в энергию химических связей сложных молекул органических веществ (упорядоченная энергия). Большая часть солнечной энергией рассеивается в виде тепла. Получающаяся при этом биомасса последовательно переходит от одних организмов к другим (пищевая цепь: растения – травоядные – плотоядные). Такой переход энергии и вещества описывается первым законом термодинамики.

2.3. Работа расширения идеального газа

При расширении газа совершается работа, которую вычисляют по уравнению $\delta A = p \cdot dV$ или в интегральной форме:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Интегрирование этого уравнения возможно только для процесса расширения или сжатия газа в условиях, близких к равновесным. Совершаемая при этом работа является наибольшей и называется **максимальной работой**.

Чтобы интегрировать, надо знать зависимость между давлением и объемом, т. е. уравнение состояния газа. Для идеального газа это уравнение Менделеева – Клапейрона: $pV=nRT$.

Рассмотрим выражение для максимальной работы расширения идеального газа в различных процессах.

1. Изобарный процесс, $p=const$.

$$\text{Интегрируя уравнение } A = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

получим: $A=p(V_2 - V_1)$.

В уравнении $pV=RT$, при $n=1$, заменим pV_1 на RT_1 , а pV_2 на RT_2 , тогда можно записать:

$$A = R(T_2 - T_1).$$

2. Изотермический процесс, $T=\text{const}$.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ из } pV=RT; p = \frac{RT}{V}.$$

$$\text{Получим: } A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d\ln V.$$

После интегрирования:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$\text{Так как при } T = \text{const}, \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

$$\text{то } A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

3. Изохорный процесс, $V=\text{const}$.

$dV=0$, поэтому $A=0$.

4. Адиабатический процесс, $\delta Q=0$.

Согласно первому началу термодинамики работа производится за счет уменьшения внутренней энергии (газ охлаждается):

$$Q = \Delta U + p dV,$$

$$A = -\Delta U.$$

5. Изобарно-изотермический процесс: $p=\text{const}$, $T=\text{const}$.

В этом случае $A=p(V_2 - V_1)=p\Delta V$.

При $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ из уравнения $pV=nRT$ получим:

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

откуда $A=\Delta nRT$,

где Δn – приращение числа молей газов в результате реакции.

2.4. Термохимия

Это раздел химической термодинамики, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций, физико-

химических процессов и других связанных с ними величин (например, теплоемкости). Основное понятие в термохимии – понятие теплового эффекта.

Если процесс протекает при постоянном объеме или давлении, при этом температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова, то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при этом процессе, называется **тепловым эффектом** (при этом принимаем, что соотношение реагентов стехиометрическое и единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения).

Тепловой эффект при $p = \text{const}$ обозначается $Q_p = \Delta H$, а при $V = \text{const}$ $Q_v = \Delta U$.

Величины Q_p и Q_v связаны между собой:

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta U + p\Delta V - \Delta U = p\Delta V = \Delta nRT \text{ (для газа).}$$

Если $n > 0$, то $Q_p > Q_v$;

$n < 0$, то $Q_p < Q_v$;

$n = 0$, то $Q_p = Q_v$.

Для биологических процессов $Q_p = Q_v$, т. к. в живых системах тепловые процессы идут без изменения объема системы.

2.4.1. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса

В 1836 г. Герман Иванович Гесс, профессор Петербургского Института корпуса горных инженеров (с 1866 г. – Горный институт), открыл, а в 1840 г. опубликовал основной закон термодинамики: ***тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.***

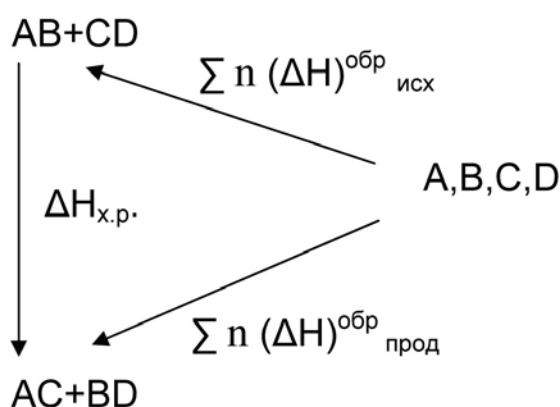
Закон Гесса незаменим для расчета тех тепловых эффектов, которые не могут быть измерены калориметрическим путем (экспериментально). Выводы из закона Гесса: 1) тепловой эффект образования химического соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединение получено; 2) тепловой эффект разложения химического соединения до определенных веществ равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же веществ.

Следствия из закона Гесса – это расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и сгорания.

Теплотой образования данного вещества называется тепловой эффект образования одного моля этого сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивых агрегатных состояниях.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект окисления одного моля органического соединения в молекулярном кислороде в изобарных условиях с образованием высших оксидов (воды и углекислого газа).

Первое следствие (расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования):

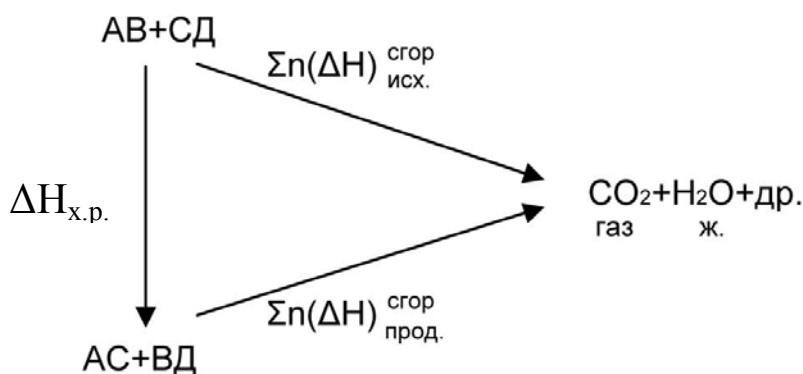


где n – число молей.

Согласно закону Гесса: $\Sigma n(\Delta H)^{\text{обр}}_{\text{исх}} + \Delta H_{\text{x.p.}} = \Sigma n(\Delta H)^{\text{обр}}_{\text{прод}}$,
откуда: $\Delta H_{\text{x.p.}} = \Sigma n(\Delta H)^{\text{обр}}_{\text{прод}} - \Sigma n(\Delta H)^{\text{обр}}_{\text{исх}}$.

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

Второе следствие (расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания):



По закону Гесса: $\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n(\Delta H)_{\text{исх}}^{\text{сгор}} - \sum n(\Delta H)_{\text{прод}}^{\text{сгор}}$.

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

2.4.2. Стандартный тепловой эффект

Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры и мало зависят от давления. Обычно тепловые эффекты относят к 25° С и давлению в 1 атм. Такое состояние называется стандартным, а тепловой эффект – стандартным тепловым эффектом. Обозначается ΔH_{298}^0 , 0 – признак стандартности. Тепловой эффект выражают в $\left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$, $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right]$, $\left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right]$.

К стандартному состоянию применим закон Гесса и его следствия, поэтому можно записать:

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р.}} = \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}}^{\text{обр}},$$

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р.}} = \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}}^{\text{сгор}} - \sum n(\Delta H_{298}^0)_{\text{прод}}^{\text{сгор}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты при формулах этих веществ в уравнении химической реакции, так как стандартные значения приводятся в расчете на 1 моль.

Теплота образования простых веществ в стандартном состоянии равна нулю.

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{CO}_2}^{\text{сгор}} = 0, (\Delta H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сгор}} = 0.$$

Значение закона Гесса: расчет тепловых эффектов химических реакций, не определяя экспериментально, позволяет вычислять тепловые эффекты медленно протекающих реакций, т. к. экспериментальные определения в таких случаях связаны с большой погрешностью; позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, которые практически не осуществимы.

2.4.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнения Кирхгофа

Теплоемкостью называется отношение количества теплоты, сообщаемой системе в каком-либо процессе, к собственному изменению температуры:

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

Теплоемкость может быть удельной, молярной.

Удельная теплоемкость вещества – это энергия, необходимая для повышения температуры одного килограмма данного вещества на один кельвин, размерность – $[\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$.

Молярная теплоемкость (C_m) – это энергия, необходимая для повышения температуры одного моля данного вещества на один кельвин, $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$.

Различают среднюю и истинную теплоемкости:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} - \text{средняя теплоемкость,}$$

если $\Delta T \rightarrow 0$, то $C = \frac{\delta Q}{dT}$ – истинная теплоемкость.

Различают теплоемкости при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v):

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Теплоемкость при $V = \text{const}$ (C_v) связана с изменением внутренней энергии системы, а C_p не только с изменением внутренней энергии, но и с работой против внешних сил. Поэтому $C_p > C_v$:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} = C_v + R.$$

Или для идеальных газов:

$$C_p - C_v = R.$$

Теплоемкость реальных газов в общем случае зависит от температуры и увеличивается с ростом последней. Опытные значения зависимости теплоемкости от температуры обычно пред-

ставляют в виде интерполяционных уравнений. Обработывая экспериментальные данные, нашли зависимости:

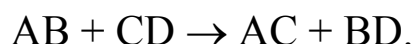
$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ или } C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2},$$

где a , b , c , c' – эмпирические коэффициенты (эти коэффициенты найдены методом наименьших квадратов), характеризующие зависимость C_p от температуры, их численные значения приводятся в справочниках;

a – экстраполяционная величина, но не теплоемкость C_p при абсолютном нуле.

Эти уравнения справедливы для всех агрегатных состояний в интервале 0–2000°С и при $p=5\text{--}10$ атм (погрешность равна 1–3 %).

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и мало зависит от давления. Рассмотрим реакцию при $p=\text{const}$:



Тепловой эффект реакции при $p=\text{const}$ равен изменению энтальпии:

$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = (H_{AC} + H_{BD}) - (H_{AB} + H_{CD}).$$

Для нахождения зависимости $\Delta H = f(T)$ продифференцируем последнее уравнение:

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \left[\left(\frac{dH_{AC}}{dT} \right)_p + \left(\frac{dH_{BD}}{dT} \right)_p \right] - \left[\left(\frac{dH_{AB}}{dT} \right)_p + \left(\frac{dH_{CD}}{dT} \right)_p \right].$$

Так как $\left(\frac{dH}{dT} \right)_p = C_p$, то

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = (C_{p,AC} + C_{p,BD}) - (C_{p,AB} + C_{p,CD}) = \Delta C_p,$$

где $\Delta C_p = \sum n C_p^{\text{прод}} - \sum n C_p^{\text{исх}}$.

Получили уравнение Кирхгоффа в дифференциальном виде, выражающее влияние температуры на тепловой эффект химической реакции:

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \Delta C_p,$$

по аналогии $\left[\frac{d(\Delta U)}{dT} \right]_v = \Delta C_v.$

1. Проинтегрируем выражение: $d\Delta H = \Delta C_p \cdot dT$ в пределах температуры от T_1 до T_2 :

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT = \Delta C_p (T_2 - T_1), \text{ или}$$

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

Чтобы определить тепловой эффект при любой температуре, надо знать тепловой эффект при какой-то температуре и зависимость теплоемкости реагирующих веществ от T . Уравнение применимо, если температурный интервал невелик или теплоемкость мало изменяется с температурой.

2. Проинтегрируем уравнение $d\Delta H = \Delta C_p dT$, беря неопределенный интеграл и выражая C_p через интерполяционные уравнения, т. е.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2, \text{ откуда } \int d\Delta H = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT.$$

После интегрирования получаем уравнение Кирхгофа в интегральном виде, которое применимо для любого интервала температур, если не происходит агрегатных превращений химических соединений:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3, \quad (1)$$

где ΔH_0 – постоянная интегрирования, которую определяют из ΔH_{298}^0 по вышестоящему уравнению, отнеся его к температуре 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_0 + \Delta a \cdot 298 + \frac{1}{2}\Delta b(298)^2 + \frac{1}{3}\Delta c(298)^3, \quad (2),$$

$\Delta a, \Delta b, \Delta c$ – справочные величины,

$$\Delta a = \sum (\text{па})_{\text{прод}} - \sum (\text{па})_{\text{исх}}, \text{ то же для } \Delta b \text{ и } \Delta c.$$

Стандартный тепловой эффект (ΔH_{298}^0) для этой реакции рассчитывают, используя следствия из закона Гесса (по теплотам образования или сгорания). Отсюда находим значение ΔH_0 и подставляем его в уравнение (1).

Примеры решения задач

Задача 1. Одноатомный идеальный газ объемом 10 л находится под давлением 200 кПа и имеет температуру 293 К. Рассчитайте работу и изменение внутренней энергии при расширении газа до объема 20 л, если процесс протекает: а) изобарно, б) изотермически. Определите конечную температуру газа в первом случае.

Решение. Определяем количество вещества (газа):

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 0,82 \text{ моль};$$

а) в изобарном процессе ($p = \text{const}$) работа расширения определяется по формуле:

$$A = p(V_2 - V_1) = 2 \cdot 10^5 \cdot (20 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = 2000 \text{ Дж}.$$

Изменение внутренней энергии выражается через изохорную теплоемкость ($3/2R$) и изменение температуры:

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 (20 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = 3000 \text{ Дж}.$$

Конечную температуру определяем из соотношения:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}; \quad T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 293}{10 \cdot 10^{-3}} = 586 \text{ К};$$

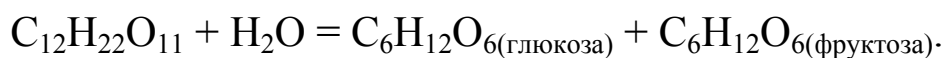
б) в изотермическом процессе ($T = \text{const}$) изменение внутренней энергии (ΔU) равно нулю, а работа расширения определяется по формуле:

$$A = nRT \ln(V_2 / V_1) = 0,82 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln(20 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3}) = 1386 \text{ Дж}.$$

Задача 2. Рассчитайте тепловой эффект процесса гидролиза сахарозы, если стандартные теплоты сгорания сахарозы, α -

глюкозы и β -фруктозы равны: -5644 , -2802 и -2810 кДж/моль, соответственно.

Решение. Запишем уравнение реакции гидролиза сахарозы:



По следствию из закона Гесса тепловой эффект процесса равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= \left(\Delta H_{298}^0\right)_{\text{сахарозы}}^c - \left[\left(\Delta H_{298}^0\right)_{\text{глюкозы}}^c + \left(\Delta H_{298}^0\right)_{\text{фруктозы}}^c \right] = \\ &= -5644 - [-2802 - 2810] = -32 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Задачи

1. Газ, расширяясь от 5 до 12 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 300 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении кислорода от 1 до 5 м³ (начальные условия: температура 25°C, давление 98 кПа).

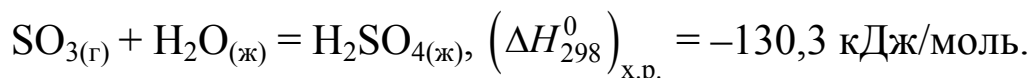
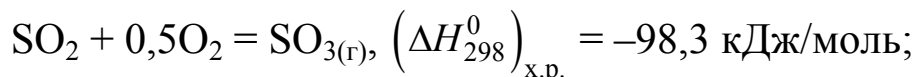
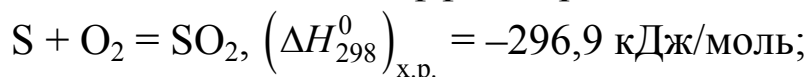
3. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 48 г кислорода от 273 до 373 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

4. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 15 до 2 л, если начальные температура и давление равны 20°C и 1 атм.

5. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в комнате общим объемом 400 м³ от 15 до 20°C. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите изменение внутренней энергии и энтальпии для процесса нагревания воздуха.

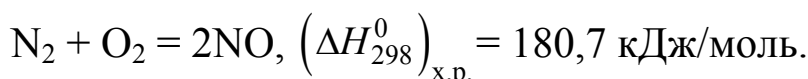
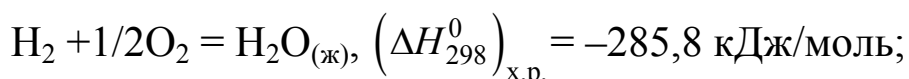
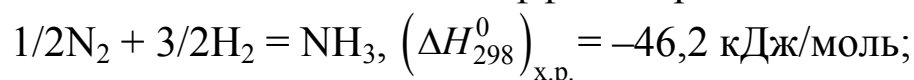
6. Пары бензола (2 моль) обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 80,1°C. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения бензола при 80,1°C равна 394,4 Дж/г.

7. Рассчитайте энтальпию образования H_2SO_4 при $T = 298 \text{ K}$, если известны тепловые эффекты реакций:



8. Энтальпия сгорания глюкозы при 25°C равна -2816 кДж/моль . Рассчитайте энтальпию образования глюкозы из простых веществ.

9. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления аммиака кислородом до оксида азота (II) и воды в жидком состоянии при 298 K по значениям тепловых эффектов реакций:



10. Рассчитайте теплоту диссоциации хлоруксусной кислоты, если тепловой эффект ее нейтрализации щелочью составляет -50 кДж/моль , а тепловой эффект нейтрализации азотной кислоты щелочью равен $-55,9 \text{ кДж/моль}$.

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. Для биохимических процессов $Q_p = Q_v$, так как в живых системах тепловые процессы протекают:

А. Без изменения давления.

Б. В узком диапазоне температур.

В. Без изменения объема.

Г. Изменение объема пропорционально давлению.

2. Адиабатический процесс:

А. $p = \text{const}$.

Б. $\Delta Q = 0$.

В. $V = \text{const}$.

Г. $T = \text{const}$.

3. Стандартный тепловой эффект относят к условиям:

А. $T = 273\text{K}$, $p = 100\text{ кПа}$. Б. $T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ атм}$.

В. $T = 298\text{K}$, $p = 1\text{ атм}$. Г. $T = 298\text{K}$, p – любое.

4. Согласно первому закону термодинамики поглощенная системой теплота расходуется на:

А. Поддержание равновесия системы.

Б. Увеличение внутренней энергии системы.

В. Совершение внешней работы.

Г. Увеличение внутренней энергии системы и совершение внешней работы.

5. Формулировка закона Гесса:

А. Тепловой эффект разложения химического соединения до определенных веществ равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же веществ.

Б. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

В. Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Г. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот сгорания исходных веществ.

Выберите несколько правильных ответов

1. Назовите функции состояния системы:

А. Внутренняя энергия. Б. Работа.

В. Энтальпия. Г. Теплота.

2. Характеристика изолированной системы:

А. $\Delta Q = 0$. Б. $\Delta V > 0$.

В. $U = \text{const}$. Г. $V = \text{const}$.

3. Уравнение работы расширения идеального газа для изотермического процесса имеет вид:

А. $A = -\Delta U$. Б. $A = R(T_2 - T_1)$. В. $A = RT \ln V_2/V_1$.

Г. $A = 0$. Д. $A = RT \ln p_1/p_2$. Е. $A = \Delta nRT$.

4. Укажите правильные соотношения между величинами:

А. $C_p - C_v = R$.

Б. $Q_v = \Delta H$.

В. $\Delta H = \Delta U - p\Delta V$.

Г. $Q_p - Q_v = p\Delta V$.

5. Уравнение работы расширения идеального газа для изобарного процесса имеет вид:

А. $A = -\Delta U$.

Б. $A = R(T_2 - T_1)$.

В. $A = RT \ln V_2/V_1$.

Г. $A = 0$.

Д. $A = RT \ln p_1/p_2$.

Е. $A = R(V_2 - V_1)$.

Установите соответствие

I. Свойства системы:

1. Интенсивные.

2. Экстенсивные.

Величины:

А. Давление.

Б. Объем.

В. Теплоемкость.

Г. Химический потенциал.

Д. Энтропия.

Е. Концентрация.

II. Система:

1. Закрытая.

2. Изолированная.

3. Открытая.

Окружающая среда:

А. Обмен веществом.

Б. Обмен энергией.

В. Нет обмена веществом.

Г. Нет обмена энергией.

III. Процесс:

1. Экзотермический.

2. Изохорный.

3. Эндотермический.

Характеристика:

А. $dT = 0$.

Б. $\Delta H > 0$.

В. $dV = 0$.

Г. $\Delta Q = 0$.

Д. $dp = 0$.

Е. $\Delta H < 0$.

IV. Тепловой эффект:

1. Q_p .

2. Q_v .

Функция:

А. ΔU .

Б. ΔH .

V. Процесс:

1. Некруговой.

2. Круговой.

Уравнение первого закона термодинамики:

А. $Q = \Delta U$.

Б. $Q = \Delta U + A$.

В. $Q = \Delta U - A$.

Г. $Q = A$.

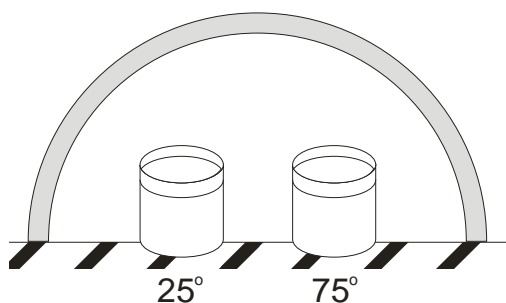
Вопросы для собеседования

1. Основные понятия термодинамики. Теплота и работа.
2. Формулировки и уравнения первого начала термодинамики.
3. Внутренняя энергия и энтальпия.
4. Применение первого начала термодинамики к отдельным процессам.
5. Первое начало термодинамики и биологические процессы.
6. Работа расширения идеальных газов при различных условиях.
6. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме. Связь Q_p и Q_v .
7. Расчет стандартного теплового эффекта химических реакций по теплотам образования и сгорания.
8. Теплоемкость. Связь C_p и C_v .
9. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнения Кирхгофа, дифференциальное и интегральное выражения.

3. Второй закон термодинамики. Характеристические функции и термодинамические потенциалы

Все процессы, в которых один вид энергии преобразуется в другой, строго подчиняются первому закону термодинамики. Однако первое начало не дает указаний о том, возможен ли данный процесс вообще и если возможен, то в каком направлении и с какой полнотой он протекает.

Рассмотрим изолированную систему, т. е. содержимое сосуда изолировано от окружающей среды (сосуд с двумя стаканами воды разной степени нагрева).



В соответствии с первым началом термодинамики возможны три случая, причем все процессы равнозначны, так как I-е начало – закон сохранения энергии: 1) ничего не произойдет; 2) 0°C и 100°C ; 3) 50°C и 50°C . В действительности возможен только последний вариант, т. е. первого начала термодинамики не достаточно для полного описания физико-химических процессов. Критерии осуществимости процесса в том или ином направлении даются вторым началом термодинамики.

В природе протекают два вида процессов: 1) **самопроизвольными** называются процессы, которые протекают без внешнего воздействия, т. е. сами по себе (растворение сахара, смешение газов и др.); 2) **несамопроизвольными** называются процессы, которые протекают при затрате (совершении) работы или при подведении энергии извне (сжатие газов и др.).

Характерной особенностью самопроизвольных процессов является односторонняя направленность (необратимые процессы) и возможность получения некоторого количества полезной работы.

Второе начало термодинамики позволяет: 1) определить направление протекания самопроизвольных процессов, тем самым установить их возможность или невозможность; 2) определить состояние равновесия, которым заканчивается протекание всех самопроизвольных процессов (предел протекания процесса); 3) установить степень превращения теплоты в работу для круговых процессов.

3.1. Равновесные и неравновесные процессы

В основе второго начала термодинамики лежит понятие о равновесных процессах. Если система, находящаяся в устойчивом термодинамическом равновесии, подвергается бесконечно малым воздействиям внешней среды, проходит через последовательный ряд равновесных состояний и совершает при этом максимально возможную работу, то такой процесс называется **равновесным**. Если изменение состояния системы является результатом конечного воздействия среды на систему, то такой процесс называется **неравновесным**.

Рассмотрим процесс расширения и сжатия газа и связанную с этим процессом работу. Пусть в цилиндре находится газ. Внутри цилиндра движется поршень, соединенный с чашей, на которую помещен песок (поршень невесом и движется без трения).

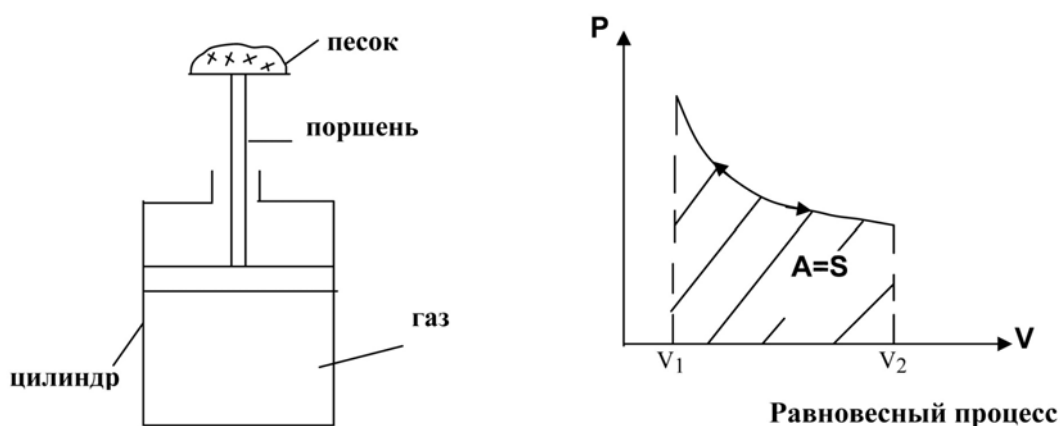


Рис. 3.1. Пример равновесного процесса

Если будем сбрасывать по песчинке, то газ будет расширяться, а поршень подниматься. Система будет совершать работу расширения, равную площади под кривой (эта работа положительная). При сжатии газа (когда песок будем возвращать по песчинке на чашу) работа будет отрицательная, но равная по абсолютной величине. Рассматриваемый процесс является равновесным (рис. 3.1).

Заменим песок на грузы. Будем снимать последовательно грузы, а затем возвращать их на чашу. Пусть в начальный момент на чаше будет находиться четыре груза, затем берем восемь грузиков поменьше и т. д. Рассматриваемый процесс (изотермическое расширение и сжатие газа) является неравновесным (рис. 3.2). Все неравновесные процессы в изолированных системах являются необратимыми и протекают до установления состояния равновесия. При расширении газ будет совершать работу, величина которой определяется площадью под ломаной кривой.

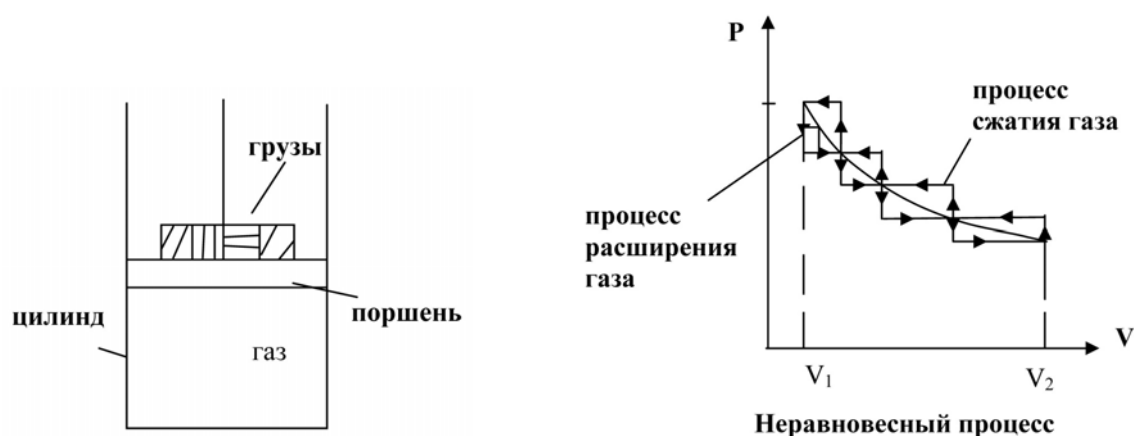


Рис. 3.2. Пример неравновесного процесса

Таким образом, при неравновесном процессе система совершает меньшую работу, чем при равновесном. При внешнем воздействии на систему (сжатие газа) при неравновесном процессе потребуется затратить большую работу, чем при равновесном.

Характерные свойства равновесных процессов:

1) бесконечно малая разница сил, действующих на систему и противодействующих со стороны самой системы; 2) система совершает максимально возможную работу (отсутствие каких-либо потерь); 3) двусторонность процесса (прямой и обратный путь

совпадают, т. к. направление процесса определяется бесконечно малым воздействием на систему); 4) бесконечная медленность процесса, которая обусловлена бесконечной малостью сил; 5) равенство температур системы и окружающей внешней среды.

3.2. Обратимые и необратимые процессы

Если процесс можно осуществить не только в прямом, но и в обратном направлении и при этом так, что не только сама система, но и окружающая среда вернулась в точно первоначальное состояние, то такой процесс называется ***обратимым***. Если в системе или окружающей среде остались какие-либо неисчезнувшие изменения, то процесс называется ***необратимым***.

В природе протекают необратимые процессы. Обратимый процесс – это абстрактное понятие, но важное: 1) обратимый процесс – предел протекания необратимого, к которому можно приближаться как угодно близко; 2) только для обратимых процессов возможен расчет термодинамических функций состояния системы.

Расчет изменения этих функций для обратимых процессов может быть перенесен и на необратимые процессы (при одном и том же начальном и конечном состоянии системы). Все необратимые процессы протекают в направлении приближения к состоянию равновесия и прекращаются, когда это состояние достигнуто.

Сравнивая понятия равновесного и обратимого процесса, мы не будем проводить между ними различия, так как эти процессы отражают свойства одного и того же процесса. Всякие равновесные процессы являются обратимыми, а неравновесные – необратимыми.

3.3. Формулировки второго начала термодинамики

Второй закон термодинамики, так же как и первый, был установлен как постулат (результат обобщения человеческого опыта). Имеются различные формулировки второго закона, которые звучат по-разному, но приводят к одним и тем же результатам.

1. Постулат Клаузиуса: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу (1850 г.).

2. Постулат Томсона (Кельвина): невозможна периодически действующая машина, единственным результатом действия которой было бы получение работы за счет отнятия теплоты от теплого резервуара (1851 г.).

Под периодически действующей машиной понимают многократно повторяющийся процесс.

3. Вечный двигатель второго рода невозможен.

Вечный двигатель второго рода – это механизм, который производит работу за счет теплоты системы при одинаковой температуре.

Как видно из этих формулировок, исторически развитие представлений о втором законе термодинамики было тесно связано с изучением тепловых машин.

Рассмотрим работу тепловой машины. Вообще переход теплоты в работу, конечно, возможен. Работа может получаться при переходе теплоты от тела с более высокой температурой (T) к телу с более низкой температурой ($T-dT$), так как такой процесс может совершаться самопроизвольно. Это осуществляется при работе любой тепловой машины, т. е. машины, производящей работу за счет теплоты, поглощаемой от какого-то тела (теплонагревателя). Но в этом случае (рис. 3.3) не вся теплота Q_1 , получаемая рабочим телом, превращается в работу, а лишь некоторая часть: $A = Q_1 - Q_2$. Другая же часть теплоты Q_2 переходит к телу, имеющему более низкую температуру (теплоприемнику). Таким образом, работа машины заключается не только в получении теплоты Q_1 от теплонагревателя и совершении работы (A), но и в одновременной передаче некоторого количества теплоты Q_2 теплоприемнику с более низкой температурой.

Отношение количества произведенной работы (A) к количеству теплоты Q_1 , полученной рабочим телом от теплонагревателя, называется термодинамическим коэффициентом полезного действия (к.п.д.):

$$\eta = A / Q_1 = (Q_1 - Q_2) / Q_1.$$

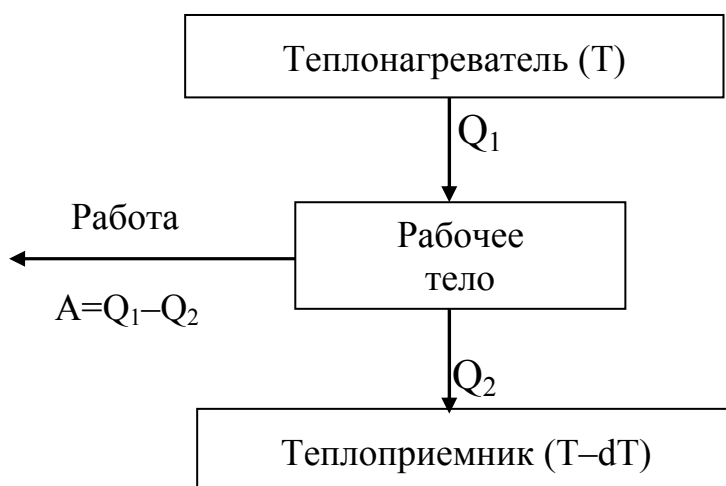


Рис.3.3. Схема перехода теплоты в работу

Пользуясь этой величиной, можно дать второму началу такую формулировку: **наибольший коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы и вида тел и веществ, участвующих в работе машины, а только от температур теплонагревателя и теплоприемника:**

$$\eta = [T - (T-dT)]/T = dT/T,$$

$$\eta = A/ Q_1 = dT/T.$$

При обратимом (равновесном) перенесении количества теплоты Q можно получить максимальную работу:

$\delta A_{\text{обр.}} = QdT/T$ – математическая формулировка второго начала термодинамики для обратимых процессов;

$\delta A_{\text{необр.}} < QdT/T$ – математическая формулировка для необратимых (реальных) процессов.

В общем виде:

$$\delta A \leq QdT/T.$$

3.4. Энтропия

Поскольку изменения внутренней энергии (ΔU) и энтальпии (ΔH) не дают информации о возможности самопроизвольного осуществления химической реакции или физического изменения, для этой цели необходима дополнительная термодинамическая величина, которая выражала бы направление и предел протекания процесса.

Такой термодинамической функцией состояния системы является энтропия. Эта функция была введена Р. Клаузиусом (1850 г.), в переводе с греческого языка означает «превращение в», т. е. превращение энергии в менее ценные формы:

$$dS = \delta Q/T.$$

Изменение энтропии (dS) равно отношению бесконечно малого количества теплоты, поглощенной в обратимом процессе, к абсолютной температуре.

Так как dS – полный дифференциал, то изменение энтропии в каком-либо процессе зависит только от конечного и начального состояний системы и не зависит от пути перехода, т. е. $\Delta S = S_2 - S_1$.

Для изотермических процессов ($T = \text{const}$): $\Delta S = Q/T$.

Единицы измерения: $[\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \text{кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$,
 $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Второй закон можно представить в удобной форме, используя понятие энтропии. В качестве постулата и формулировки второго начала термодинамики можно принять следующее: ***существует некоторое экстенсивное свойство системы, называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:***

$dS = \delta Q/T$ – в обратимом процессе;

$dS > \delta Q/T$ – в необратимом процессе.

Последнее выражение вытекает из первого начала термодинамики:

$\delta Q = dU + p dV$ – первое начало для необратимого процесса:

$\delta Q = dU + A_{\text{max}}$ – для обратимого процесса, но $A_{\text{max}} > p dV$.

В общем виде математическое выражение второго начала термодинамики через энтропию имеет вид:

$$dS \geq \delta Q/T.$$

Этот закон утверждает, что все необратимые (самопроизвольно протекающие) процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения. Это утверждение дает критерий, позволяющий судить о возможности протекания химической реакции. Только показав, что это неравенство применимо к данному изменению состояния или данной

химической реакции, можно утверждать, что это изменение или эта реакция произойдет самопроизвольно.

3.4.1. Энтропия как критерий самопроизвольности и равновесия процесса в изолированной системе

Выражение второго закона термодинамики через энтропию удобно применять к изолированным системам.

Изолированная система – это система, которая не взаимодействует с внешней средой, т. е. не обменивается с ней ни теплотой, ни веществом:

$$U = \text{const}, V = \text{const}, \delta Q = 0.$$

Так как $dS \geq \delta Q/T$, то очевидно, что:

$dS = 0$ – для обратимого процесса.

$dS > 0$ – для необратимого процесса.

В общем случае для изолированной системы: $dS \geq 0$.

Если в изолированной системе совершаются только обратимые процессы, то энтропия сохраняет постоянное значение и возрастает при всяком необратимом процессе. Возрастание энтропии в самопроизвольном (т. е. необратимом) процессе протекает до тех пор, пока система не перейдет в равновесное состояние, в котором энтропия имеет максимальное значение (рис. 3.4).

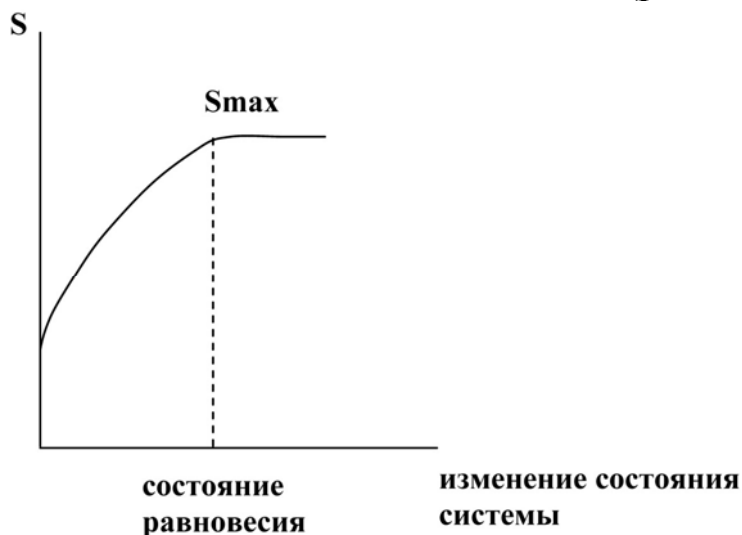


Рис. 3.4. Изменение энтропии в необратимом процессе

Таким образом, критерием самопроизвольности процесса в изолированной системе является увеличение энтропии, а критерием равновесия процесса – максимальное значение энтропии.

3.5. Статическая природа второго начала термодинамики

Первое начало термодинамики справедливо для любых систем, состоящих из большого числа частиц и малого, и даже для отдельных молекул. Второе начало справедливо только для систем, состоящих из большого числа частиц, к которым применимы законы статистики, основанные на теории вероятности.

Представим сосуд с перегородкой, содержащий азот и кислород. Удалим перегородку – начнется самопроизвольный процесс смешения газов до тех пор, пока концентрации во всех частях сосуда не станут одинаковыми. Возможен ли обратный процесс? Определим, какова вероятность того, что газы разделятся? Допустим, что в правой и левой части сосуда находится по одной молекуле. Вычислим вероятность того, что молекула азота будет находиться после разделения в левой части, а молекула кислорода – в правой:

$P = (1/2) \cdot (1/2) = 1/4$, где P – статическая вероятность.

Возьмем по две молекулы азота и кислорода, тогда $P = (1/2)^2 \cdot (1/2)^2 = 1/16$, т. е. из 16 возможных случаев только в одном случае молекулы разделятся. Возьмем по одному молю азота и кислорода, тогда

$$P = (1/2)^{N_A} \cdot (1/2)^{N_A} \rightarrow 0,$$

где N_A – число Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

Вероятность разделения бесконечно мала, но все же возможна. Каждое состояние системы характеризуется определенной вероятностью. В связи с этим австрийский физик Людвиг Больцман предложил гипотезу: все самопроизвольные процессы протекают в направлении достижения состояния равновесия, потому что это состояние является наиболее вероятным, т. е. его можно осуществить большим числом способов.

Пример: Почему газы смешиваются и температура выравнивается? Потому, что это состояние можно достичь многими способами, а исходное состояние – одним.

Энтропия, как показано в работах Больцмана и других авторов, является мерой вероятности состояния системы. При этом имеются в виду термодинамические вероятности.

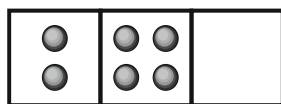
Термодинамической вероятностью (W) называется число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы.

Макросостояние системы задается термодинамическими параметрами (T , p , V , концентрация и т. п.) и определяется состоянием большого числа частиц. Микросостояние системы определяется состоянием каждой отдельной молекулы. Состояние каждой отдельной молекулы определяется тремя составляющими, характеризующими ее положение в пространстве, и тремя составляющими, характеризующими ее движение (скорость и направление движения). Таким образом, состояние каждой молекулы определяется в шестимерном пространстве, которое называется фазовым.

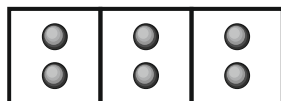
Фазовое пространство рассматривается как состоящее из определенных ячеек: $W = N! / (N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots)$, где N_i – число молекул (элементов) в каждой фазовой ячейке, N – общее число молекул ($N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$), $!$ – факториал.



$$W_1 = 6! / 6! = 1$$



$$W_2 = 6! / (2! \cdot 4!) = 1$$



$$W_3 = 6! / (2! \cdot 2! \cdot 2!) = 90$$

Наиболее вероятное состояние системы W_3 – равномерное распределение частиц в пространстве.

В классической термодинамике показано, что в самопроизвольном процессе энтропия возрастает. С точки зрения статистической термодинамики этот же процесс сопровождается возрастанием вероятности. При равновесии S и W принимают свои максимальные значения.

Еще одна формулировка второго начала термодинамики: **любой термодинамический процесс протекает в направлении достижения максимально вероятного термодинамического состояния – каким является термодинамическое равновесие.**

Л. Больцман сделал допущение, что энтропия есть некоторая функция вероятности. Вид функции $S = f(W)$ выводят исходя из

принципа аддитивности энтропии, согласно которому энтропия системы, составленной из двух независимых частей, равна:

$$S = S_1 + S_2,$$

где $S_1 = f(W_1)$ и $S_2 = f(W_2)$ – энтропии частей, составляющих данную систему, или $S = f(W) = f(W_1) + f(W_2)$.

Больцман, используя приемы статистической термодинамики, установил (формула Больцмана), что:

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

где K – постоянная Больцмана, $K = R/N_A$ (R – газовая постоянная, N_A – число Авогадро).

Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка или неупорядоченности в системе.

Например, частицы газа в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого тела. Следовательно, энтропия газов, как правило, намного больше, чем энтропия твердых тел. Порядок системы увеличивается в ряду «газ → жидкость → твердое тело».

Если рассматривать идеальный кристалл при абсолютном нуле температуры, то частицы в нем занимают строго определенное положение. Данному макросостоянию системы соответствует одно микросостояние. Это означает, что термодинамическая вероятность равна 1, а энтропия – нулю.

Это известный постулат М. Планка: ***энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.***

Таким образом, энтропия является функцией термодинамической вероятности системы и имеет статистический характер. По Л. Больцману, второе начало термодинамики носит вероятностный характер. Так как это вероятностный закон, то второе начало термодинамики применимо только к большому числу частиц.

3.6. Характеристические функции и термодинамические потенциалы

Второе начало термодинамики и понятие об энтропии были введены в физику первоначально при рассмотрении изолированных систем. Для таких систем условия самопроизвольности и равновесия могли быть выражены однозначно через изменение

энтропии. Но на практике приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Энтропия неудобна для характеристики процесса в этих условиях. В результате работ Д. У. Гиббса, Г. Гельмгольца и других были открыты термодинамические функции, изменения которых давали возможность в простой форме определить направление самопроизвольного течения процесса и условия равновесия. **Характеристической функцией** называется такая функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы.

Наиболее широко в термодинамике используются следующие пять функций: 1) энергия Гиббса – G (или изобарно-изотермический потенциал), 2) энергия Гельмгольца – F (или изохорно-изотермический потенциал), 3) внутренняя энергия – U , 4) энтальпия – H , 5) энтропия – S .

Первые четыре из них объединяются также общим названием термодинамических потенциалов.

3.6.1. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)

Второе начало термодинамики для обратимых процессов:

$$dS = \delta Q/T.$$

По первому началу термодинамики:

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + \delta A_{\max}, \text{ получаем} \\ dS &= (dU + \delta A_{\max}) / T.\end{aligned}$$

Можно записать $T \cdot dS = dU + \delta A_{\max}$, или $\delta A_{\max} = T \cdot dS - dU$. Интегрируем это выражение при $V = \text{const}$; $T = \text{const}$:

$$A_{\max} = T\Delta S - \Delta U = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Введем обозначение $F = U - TS$ и назовем эту функцию энергией Гельмгольца, или изохорно-изотермическим потенциалом.

$$\text{Получаем: } A_{\max} = F_1 - F_2 = -(F_2 - F_1) = -\Delta F.$$

$$A_{\max} = -\Delta F.$$

Уменьшение энергии Гельмгольца равно максимальной работе обратимого изотермического процесса, протекающего при постоянном объеме.

Энергия Гельмгольца является функцией состояния системы $F = f(T, V)$, т. е. ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы: $\Delta F = F_2 - F_1$.

Внутреннюю энергию можно выразить как $U = F + T \cdot S$, т. е. внутренняя энергия есть сумма двух величин. Величина F выражает ту часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу; произведение $T \cdot S$ – связанная энергия, так как ее нельзя превратить в работу. Отсюда энтропия – это доля связанной энергии, приходящаяся на один градус.

3.6.2. Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики.

Максимальная и максимальная полезная работа

В уравнение первого начала $\delta Q = dU + \delta A$ вместо δQ подставим из второго начала термодинамики $T \cdot dS$ и получим аналитическое выражение I и II законов термодинамики:

$$T \cdot dS = dU + \delta A, \text{ или } \delta A = T \cdot dS - dU.$$

В общем случае $dS \geq \delta Q/T$, или $dS \geq (dU + \delta A)/T$.

Откуда объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики имеет вид:

$$T \cdot dS \geq dU + \delta A, \text{ или } \delta A \leq T \cdot dS - dU.$$

Работа, которая может быть произведена системой, является наибольшей при обратимых процессах. Ее называют максимальной работой (символ A_{\max}). Кроме понятия максимальной работы, существует понятие максимальной полезной работы (символ A'_{\max}). Связь максимальной и максимальной полезной работы выражается уравнением:

$$A'_{\max} = A_{\max} - p \Delta V.$$

Максимальная полезная работа равна максимальной работе за вычетом работы внешнего давления.

3.6.3. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)

Вернемся к уравнению, связывающему A'_{\max} и A_{\max} :
 $A'_{\max} = A_{\max} - p \cdot \Delta V.$

Согласно изложенному: $A_{\max} = -\Delta F$, т. е.

$$\begin{aligned} A'_{\max} &= -\Delta F - p\Delta V = -(F_2 - F_1) - p(V_2 - V_1) = \\ &= (F_1 + pV_1) - (F_2 + pV_2) = G_1 - G_2 = -(G_2 - G_1) = -\Delta G, \end{aligned}$$

где $G = F + pV$ – энергия Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал.

$$A'_{\max} = -\Delta G.$$

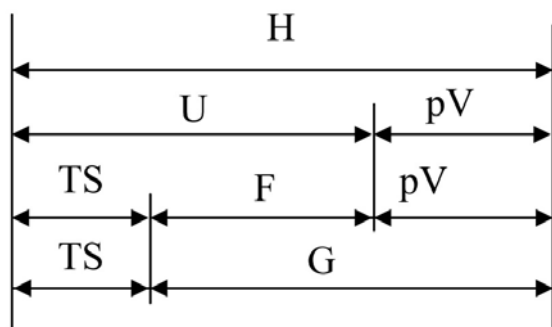
Уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе обратимого изотермического процесса, протекающего при постоянном давлении.

Величина G является однозначной функцией состояния системы. Энергия Гиббса, как и энергия Гельмгольца, не имеет абсолютного значения. Размерность F и G [Дж/моль].

$$G = F + p \cdot V = U - T \cdot S + pV = U + pV - T \cdot S = H - T \cdot S,$$

или $H = G + T \cdot S$.

Функцию H можно рассматривать как общую энергию, состоящую из энергии Гиббса и связанной энергии. Соотношение между основными термодинамическими функциями можно представить следующей образом:



$$H = U + p \cdot V; H = G + T \cdot S;$$

$$F = U - T \cdot S; U = F + T \cdot S;$$

$$G = H - T \cdot S; G = F + p \cdot V.$$

Для биохимических процессов $\Delta G \cong \Delta F$, так как биохимические процессы идут без изменения объема.

3.6.4. Энергия Гельмгольца и Гиббса как критерий самопроизвольности процессов и равновесия

Так как большинство химических процессов протекает в не-изолированной системе, использование энтропии как критерия са-

произвольности процесса неудобно, энтропию можно применять только для изолированных систем. Для неизолированной системы обычно используют термодинамические потенциалы F и G .

1. Энергия Гельмгольца

$$dS \geq \delta Q/T, \text{ или } dS \geq (dU + pdV)/T.$$

Умножим обе части выражения на T , тогда: $T \cdot dS \geq dU + pdV$, откуда

$$dU \leq T \cdot dS - pdV. \quad (1)$$

Представим U как: $U = F + T \cdot S$. Дифференцируем данное уравнение, получаем

$$dU = dF + TdS + SdT \quad (2)$$

Подставляем уравнение (2) в выражение (1), записываем:

$$dF + TdS + SdT \leq TdS - pdV.$$

Сокращаем обе части на TdS : $dF \leq -SdT - pdV$.

Для обратимого процесса выражение имеет вид:

$$dF = -SdT - pdV.$$

Данное соотношение рассмотрим для различных процессов.

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

$$dV = 0, \text{ тогда } dF = -SdT.$$

Можно записать выражение частной производной по объему (частный дифференциал):

$$(\partial F / \partial T)_V = -S.$$

Таким образом, *энтропия есть мера убыли энергии Гельмгольца с увеличением температуры при $V=\text{const}$.*

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

$$dT = 0, \text{ тогда } dF = -pdV.$$

Выражение частной производной по температуре имеет вид:

$$(\partial F / \partial V)_T = -p.$$

Давление является мерой убыли энергии Гельмгольца с увеличением объема при $T=\text{const}$.

3. Изохорно-изотермический процесс ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$dV = 0, dT = 0, \text{ т. е. } dF = 0.$$

В общем случае: $dF \leq 0$.

Знак равенства относится к обратимым процессам, знак «меньше» – к необратимым.

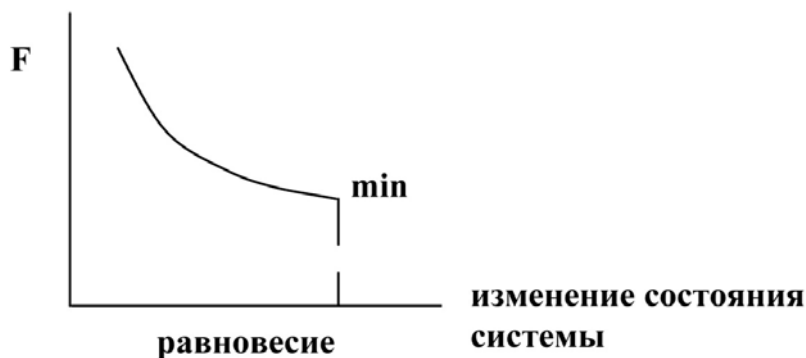


Рис. 3.5. Изменение энергии Гельмгольца

Для систем, когда $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, критерием самопроизвольности процесса является уменьшение энергии Гельмгольца, в состоянии равновесия функция F имеет минимальное значение.

2. Энергия Гиббса

Ранее было получено:

$$dF \leq -S \cdot dT - p \cdot dV. \quad (1)$$

$G = F + pV$. Дифференцируем это уравнение:

$$dG = dF + p \cdot dV + V \cdot dp.$$

Выразим величину dF :

$$dF = dG - p \cdot dV - V \cdot dp. \quad (2)$$

Подставим выражение (2) в уравнение (1):

$$dG - p \cdot dV - V \cdot dp \leq -S \cdot dT - p \cdot dV,$$

откуда

$$dG \leq -S \cdot dT + V \cdot dp.$$

Рассмотрим это выражение для обратимых процессов (знак равенства для обратимых процессов): $dG = -S \cdot dT + V \cdot dp$.

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

$$dp = 0, dG = -S \cdot dT, \text{ тогда:}$$

$$(\partial G/\partial T)_p = -S.$$

Энтропия есть мера убыли энергии Гиббса с увеличением температуры при $p = \text{const}$.

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

$dT = 0$, $dG = Vdp$, тогда:

$$(\partial G/\partial p)_T = V.$$

Объем является мерой возрастания энергии Гиббса с увеличением давления при $T = \text{const}$.

3. Изобарно-изотермический процесс ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$dT = 0; dp = 0; dG = 0.$$

В общем виде: $dG \leq 0$.

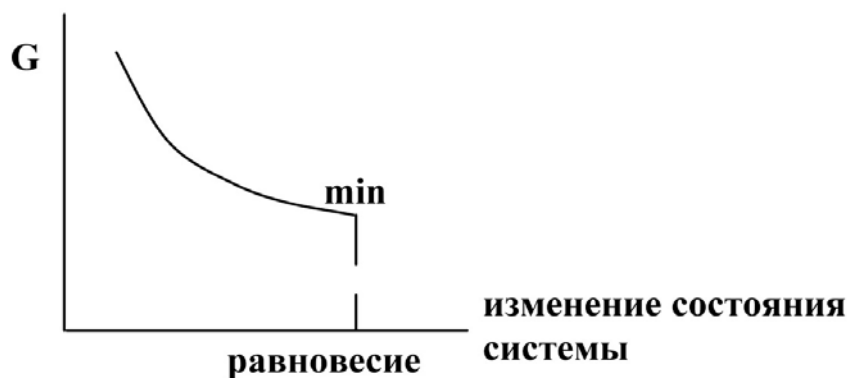


Рис. 3.6. Изменение энергии Гиббса

Критерием самопроизвольности процесса при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ является уменьшение энергии Гиббса, критерием равновесия – минимальное значение этой функции.

3.6.5. Способы расчета изменения энергии Гиббса

Свободная энергия (энергия Гиббса) есть функция состояния системы, т. е. не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями.

1. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции определяется по уравнению:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Sigma(n\Delta G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(n\Delta G^0)_{\text{исх. веществ.}}$$

2. Вычисление изменения энергии Гиббса химической реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T,$$

где $\Delta H^0_T = \sum n\Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum n\Delta H^0_{\text{исх.}}$,

$$\Delta S^0_T = \sum n\Delta S^0_{\text{прод.}} - \sum n\Delta S^0_{\text{исх.}} \text{ (по стандартным таблицам).}$$

3. Если удастся провести реакцию в гальваническом элементе и определить его ЭДС, то:

$$G^0_T = -zFE^0,$$

где z – заряд реагирующего иона в элементе;

F – число Фарадея;

E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента, получающаяся тогда, когда концентрация реагирующих ионов в элементе равна 1 г-моль/л.

3.7. Химическое сродство.

Принцип Бертло и его несостоятельность

Каждая химическая реакция обычно сопровождается изменением внутренней энергии (ΔU). Причиной изменения ΔU во время реакции является так называемое химическое сродство реагирующих веществ. Этим не вполне удачным, но общепринятым термином выражают способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом. В XIX столетии за меру химического сродства принимался тепловой эффект.

Согласно принципу Бертло (1867 г.), *все самопроизвольные процессы, протекающие в природе, идут в сторону наибольшего выделения теплоты.*

Этот принцип неверен, так как он отвергает возможность эндотермических реакций. В настоящее время за меру химического сродства принято изменение энергии Гиббса (для изобарно-изометрических процессов) или изменение энергии Гельмгольца (для изохорно-изотермических процессов).

Величины ΔF и ΔG показывают осуществимость химической реакции:

$\Delta F = 0$ – состояние равновесия;	$G = 0$ – состояние равновесия;
$\Delta F < 0$ – процесс возможен;	$\Delta G < 0$ – процесс возможен;
$\Delta F > 0$ – процесс невозможен;	$\Delta G > 0$ – процесс невозможен.

Можно воспользоваться соотношением: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Если $\Delta G > 0$, то процесс невозможен в данных условиях. Чтобы реакция стала возможной, необходимо повысить температуру. При условии, что $|T\Delta S| > |\Delta H|$, процесс станет возможным.

3.8. Уравнение Гиббса – Гельмгольца

Ранее показали, что $(\partial G/\partial T)_p = -S$. Подставив это выражение в функцию $G = H - T \cdot S$, получим: $G = H + T \cdot (\partial G/\partial T)_p$.

Рассмотрим изотермический переход системы из начального состояния в конечное, для которого:

$$G_1 = H_1 + T \cdot (\partial G_1/\partial T)_p; \quad G_2 = H_2 + T \cdot (\partial G_2/\partial T)_p.$$

Следовательно, можно записать:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \cdot (\partial(G_2 - G_1)/\partial T)_p$$

или для изобарно-изотермических условий

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G/\partial T)_p.$$

Для процесса, протекающего в изохорно-изотермических условиях

$$F = U - T \cdot S, \quad -S = (\partial F/\partial T)_v,$$

получим

$$\Delta F = \Delta U + T (\partial \Delta F/\partial T)_v.$$

Эти уравнения, называемые уравнениями Гиббса – Гельмгольца, характеризуют зависимость энергии Гиббса или Гельмгольца от температуры. Уравнение Гиббса – Гельмгольца может быть выражено через максимальную полезную работу: $\Delta G = -A'_{\max}$.

$$A'_{\max} = -H + T (\partial A'_{\max}/\partial T)_p.$$

Максимальная полезная работа (A'_{\max}) может быть мерой химического сродства:

$A'_{\max} = 0$ – состояние химического равновесия;

$A'_{\max} > 0$ – процесс возможен;

$A'_{\max} < 0$ – процесс невозможен в данных условиях.

3.9. Химический потенциал

Характеристические функции (U , H , F , G , S) являются критериями самопроизвольности процесса и равновесия при постоянстве двух параметров: $U = f(V, S)$; $H = f(p, S)$; $F = f(T, V)$; $G = f(p, T)$; $S = f(U, V) = f(H, p)$.

Для U , H , F и G – равновесию отвечает минимум этих функций, а для S – равновесие характеризуется максимумом функции.

Названные функции являются экстенсивными свойствами системы, т. е. их численные значения пропорциональны массе. Однако критерием самопроизвольности и равновесия процесса может служить и интенсивное свойство системы – им является химический потенциал. Понятие химического потенциала относится к открытым системам, т. е. допускающим обмен веществом с окружающей средой, а не только обмен теплотой и работой.

До сих пор мы рассматривали закрытые системы, в которых возможен обмен теплотой и работой, но нет обмена веществом. Для закрытых систем энергия Гиббса есть функция давления и температуры: $G = f(p, T)$.

Открытая система допускает обмен веществом с окружающей средой, т. е. в открытой системе:

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

где n_i – число молей каждого компонента системы.

Ранее для обратимых процессов получено:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp, \\ -S &= (\partial G / \partial T)_p, \\ V &= (\partial G / \partial p)_T. \end{aligned}$$

Тогда получим уравнение (1):

$$\begin{aligned} dG &= (\partial G / \partial p)_{T, n_j} \times dp + (\partial G / \partial T)_{p, n_j} \times dT + \\ &+ (\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_{j \neq 1}} \times dn_1 + (\partial G / \partial n_j)_{p, T, n_{j \neq n_i}}, \end{aligned}$$

где n_j – обозначает все вещества, кроме i -го (т. е. в 1-м случае кроме n_1 , во втором n_2 и т. д.).

Понятие химического потенциала (μ_i) было введено в термодинамику Д. Гиббсом: **химическим потенциалом компонента в растворе или газовой смеси** называется частная производная от

любого из термодинамических потенциалов по числу молей данного компонента при постоянстве числа молей всех компонентов, кроме данного.

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j} = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, n_j} = (\partial H / \partial n_i)_{S, p, n_j} = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}.$$

Таким образом:

$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j}$ – это мера изменения общей энергии Гиббса для всей смеси по числу молей данного компонента при постоянстве давления, температуры и постоянстве молей всех компонентов, кроме i -го, т. е. потенциал которого мы определяем.

Нас интересует изменение энергии Гиббса при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$. Если вернуться к уравнению (1), то $dp = 0$, $dT = 0$, получаем

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i, \text{ или} \\ dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Таким образом:

$\sum \mu_i dn_i = 0$ – условие равновесия;

$\sum \mu_i dn_i > 0$ – процесс невозможен;

$\sum \mu_i dn_i < 0$ – условие для самопроизвольного (необратимого) протекания процесса.

Эти уравнения используются для расчета фазового равновесия. С точки зрения термодинамики химический потенциал является мерой изменения энергии в данной фазе за счет изменения только массы определенного компонента, входящего в состав этой фазы.

Что влияет на величину химического потенциала?

$$(\partial G / \partial p)_T = V.$$

К этому выражению применим $\mu_i = \partial G / \partial n_i$, т. е. при $n = 1 \rightarrow G = \mu$.

Тогда $(\partial \mu / \partial p)_T = V$, или

$$d\mu = V \cdot dp.$$

Если газ идеальный, то $d\mu = V \cdot dp = (RT/p) \cdot dp$.

Интегрируем данное выражение, получаем

$$\mu - \mu_0 = RT \cdot \ln(p/p_0).$$

Примем $p_0 = 1 \text{ атм}$, тогда формула для расчета химического потенциала для идеального газа имеет вид:

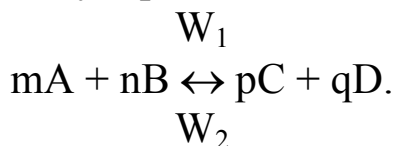
$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln p,$$

где μ_0 – стандартный химический потенциал, т. е. химический потенциал одного моля чистого газа при $p = 1 \text{ атм}$ и температуре T .

3.10. Химическое равновесие. Константа равновесия и способы ее выражения

Исследования показывают, что химическая реакция одновременно протекает в двух направлениях: в сторону образования продуктов реакции (прямая реакция) и в сторону разложения продуктов на исходные вещества (обратная реакция). По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а обратной увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, наступает состояние химического равновесия – концентрации реагирующих веществ становятся вполне определенными и постоянными во времени (при условии, что давление и температура не меняются).

Рассмотрим химическую реакцию:



Обозначив концентрацию исходных веществ C_A и C_B , напомним уравнение скорости прямой реакции и обратной реакции:

$$\begin{aligned} W_1 &= k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \\ W_2 &= k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q, \end{aligned}$$

где k_1, k_2 – константа скорости прямой и обратной реакций.

В момент равновесия: $W_1 = W_2$, т. е.

$$k_1 \cdot C_A^m \cdot C_B^n = k_2 \cdot C_C^p \cdot C_D^q,$$

откуда константа равновесия:

$$K_c = k_1 / k_2 = C_C^p \cdot C_D^q / C_A^m \cdot C_B^n.$$

Величина константы равновесия не зависит от количества реагирующих веществ и их концентрации, а зависит только от температуры.

Концентрацию веществ А, В, С, Д обычно выражают в моль/л, тогда для константы равновесия вводят обозначение K_c . Иногда при вычислении константы равновесия удобнее пользоваться не концентрацией, а величинами, пропорциональными ей. Числовое значение константы в этом случае будет другим.

Для газовых реакций удобно применение парциальных давлений, которые подставляются в уравнение вместо концентрации. Величину константы равновесия выражают через парциальное давление, обозначают K_p . Уравнение будет иметь такой вид:

$$K_p = (p_C^p \cdot p_D^q) / (p_A^m \cdot p_B^n).$$

Величины K_p и K_c численно не равны друг другу, но между ними существует определенное соотношение:

$$p_i V = n_i RT, \\ p_i = (n_i/V) RT = C_i RT,$$

где $C_i = n_i/V$ – число молей в единицу объема (концентрация).

$$K_p = (C_C RT)^p \cdot (C_D RT)^q / (C_A RT)^m \cdot (C_B RT)^n = \\ = [(C_C^p \cdot C_D^q) / (C_A^m \cdot C_B^n)] \cdot (RT)^{p+q-m-n} = K_c (RT)^{\Delta n}, \\ K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

где Δn – разность сумм стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ.

Парциальное давление связано с общим давлением и мольной долей соотношением: $P_i = N_i \cdot P_{\text{общ}}$, тогда

$$K_p = [(N_C^p \cdot N_D^q) / (N_A^m \cdot N_B^n)] \cdot (P_{\text{общ}})^{\Delta n}.$$

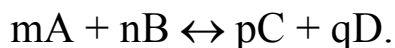
Обозначим $[(N_C^p \cdot N_D^q) / (N_A^m \cdot N_B^n)] = K_N$, тогда

$$K_p = K_N \cdot (P_{\text{общ}})^{\Delta n}.$$

Константы K_c и K_p зависят только от температуры, а константа K_N зависит от давления.

3.10.1. Уравнение изотермы химической реакции

Уравнение изотермы устанавливает соотношение между изменением энергии Гиббса реакции и константой равновесия. Рассмотрим химическую реакцию в газовой фазе при постоянных давлении и температуре в условиях, отличных от равновесия:



Допустим, что в системе имеются настолько большие количества веществ А, В, С, Д, что в результате взаимодействия m молей вещества А и n молей вещества В состав и общее давление системы не меняются. Если прореагировали эти количества веществ, то изменение энергии Гиббса системы определяется равенством:

$$\Delta G = \sum \mu_i \cdot n_i = r\mu_c + q\mu_D - m\mu_A - n\mu_B. \quad (1)$$

Причем $\Delta G < 0$ и, следовательно, система совершает работу (химическую) за счет изменения концентрации и убыли энергии Гиббса.

Положим, что к реагирующим веществам применимы законы идеальных газов. Тогда, пользуясь уравнением: $\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln p_i$, где μ_0 – стандартный химический потенциал одного моля чистого газа при давлении 1 атм и температуре T , можно подставить значения химических потенциалов ($\mu_c, \mu_D, \mu_A, \mu_B$) в уравнение (1).

Группируя слагаемые соответствующим образом, получим:

$$\Delta G = (r\mu_{0c} + q\mu_{0D} - m\mu_{0A} - n\mu_{0B}) + RT \cdot [p \ln \bar{p}_c + q \ln \bar{p}_D - m \ln \bar{p}_A - n \ln \bar{p}_B],$$

\bar{p} – парциальное давление, относится к неравновесному состоянию.

Обозначим $\Delta G^0 = (r\mu_{0c} + q\mu_{0D} - m\mu_{0A} - n\mu_{0B})$.

Уравнение можно записать иначе:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(\bar{p}_c^p \cdot \bar{p}_D^q) / (\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n).$$

При равновесии $\Delta G = 0$, тогда получим:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln[(p_c^p \cdot p_D^q) / (p_A^m \cdot p_B^n)],$$

при этом парциальное давление « p » относится к состоянию равновесия.

Подставим $K_p = (p_c^p \cdot p_D^q) / (p_A^m \cdot p_B^n)$ и получим уравнение для стандартного значения свободной энергии:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p.$$

За стандартное значение свободной энергии принимается его значение при любой температуре при концентрации исходных веществ и продуктов, равной по единице.

Тогда:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln[(\bar{p}_C^p \cdot \bar{p}_D^q)/(\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n)].$$

Выражение неравновесных парциальных давлений можно записать так:

$$\ln[(\bar{p}_C^p \cdot \bar{p}_D^q)/(\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n)] = \ln \bar{\Delta p},$$

тогда получим уравнение изотермы:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln \bar{\Delta p}, \text{ или}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \bar{\Delta p}.$$

3.10.2. Уравнение изобары и изохоры

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить исходя из уравнения изотермы и уравнения Гиббса – Гельмгольца. Запишем уравнение Гиббса – Гельмгольца для стандартного состояния:

$$\Delta G^\circ = \Delta H + T(d\Delta G^\circ/dT).$$

Знак частной производной для простоты ставить не будем. Уравнение изотермы $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$ подставим в уравнение Гиббса – Гельмгольца и после дифференцирования уравнения изотермы по температуре получим:

$$\begin{aligned} \frac{-RT \cdot \ln K_p}{T} &= \Delta H + [T \cdot d(-RT \cdot \ln K_p)]/dT = \\ &= \Delta H + [T \cdot (-RT \cdot d \ln K_p)/dT + T \cdot (-R \ln K_p \cdot dT/dT)]. \end{aligned}$$

Сокращаем уравнение на выражение $-RT \ln K_p$, получаем

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2,$$

или уравнение изобары в дифференциальном виде имеет вид:

$$d \ln K_p = (\Delta H / RT^2) dT.$$

Проинтегрируем это уравнение по температуре:

$$\int d\ln K_p = \int (\Delta H/RT^2)dT,$$

$$\ln K_p = (\Delta H/R) \cdot (-1/T) + \text{const.}$$

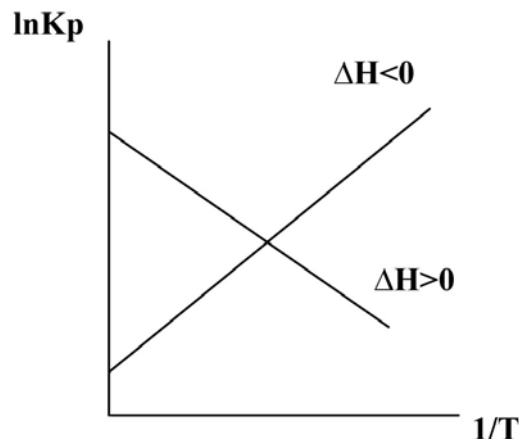


Рис. 3.7. Зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры

Для изотермических реакций ($\Delta H < 0$) константа равновесия с повышением температуры падает, для эндотермических ($\Delta H > 0$) растет.

Для практических расчетов берем определенный интеграл:

$$\ln(K_{p2}/K_{p1}) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2).$$

Аналогично можно вывести уравнение изохоры в дифференциальном виде:

$$d\ln K_c = (\Delta U/RT^2)dT.$$

Уравнения изобары и изохоры устанавливают зависимость константы равновесия от температуры при постоянстве давления или объема.

3.10.3. Равновесие в реальных системах.

Понятие о летучести и активности

Все уравнения термодинамики выводятся с использованием законов для идеальных газов. Чтобы сохранить простоту уравнений термодинамики идеальных газов и в то же время сделать эти уравнения пригодными для реальных газов, Г. Льюис (1901 г.) предложил заменить давление p на величину f , называемую летучестью (фугитивностью). Этим формальным приемом все трудности, связанные с учетом отклонения реальных газов от идеаль-

ного состояния, переносятся на вычисления летучести. Летучесть определяется как некоторая функция давления и температуры. Она выражается в единицах давления.

Летучесть представляет собой давление, формально исправленное так, что при данной температуре и данном объеме реальный газ приобретает свойства идеального газа.

Для идеального газа имеем уравнение: $G = G^0 + RT \cdot \ln p$,
или

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \cdot \ln(p_2/p_1).$$

Для реального газа:

$$\Delta G = RT \cdot \ln(f_2/f_1),$$

где f – летучесть, или фугитивность.

При каждой температуре летучесть газа должна иметь определенное абсолютное значение, пропорциональное фактическому давлению:

$$f = \gamma \cdot p.$$

Коэффициент пропорциональности (γ) называется коэффициентом летучести. При низких температурах и высоких давлениях летучесть сильно отличается от давления. По мере уменьшения давления величины p и f сближаются, и при $p \rightarrow 0$ они совпадают, т. е.

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1, \text{ следовательно: } \gamma = 1.$$

При рассмотрении равновесий с участием конденсированных фаз вместо летучести используется активность a (величина, равная отношению летучести f в данном состоянии к летучести f^0 в стандартном состоянии):

$$a = \gamma \cdot c,$$

где γ – коэффициент активности, показывает степень отклонения реальных систем от идеальных (учитывает межмолекулярное взаимодействие).

Для разбавленных растворов можно считать: $a = c$, т. е. $\gamma = 1$.

3.11. Второй закон термодинамики и биологические процессы

Как было показано ранее, Гиббс ввел термодинамическую функцию, позволяющую получить критерий самопроизвольного процесса и равновесия. Это изменение свободной энергии Гиббса. Теперь разберемся с теми различиями в выборе стандартных состояний, которые имеются в физической химии и биохимии.

В физической химии за стандартное значение свободной энергии принимается его значение при любой температуре при единичной концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

В биохимии несколько иные понятия стандартности. Более того, биохимики используют два стандартных состояния: одно обозначают ΔG^0_T , другое $\Delta G^{0'}_T$.

$\Delta G^{0'}_T$ считается стандартным биохимическим значением свободной энергии при любой температуре, когда концентрации всех реагентов равны единице (1M), за исключением того, что концентрацию ионов водорода в стандартном состоянии принимают равной $10^{-7}M$ (поскольку значение pH в организме близки к 7).

Поэтому для реакций, в которых принимают участие ионы водорода, ΔG^0_T и $\Delta G^{0'}_T$ будут различны.

Рассмотрим реакцию: $A + B \rightarrow C + xH^+$.

Стандартные состояния таковы: $[A] = [B] = [C] = 1M$; $[H^+] = 10^{-7} M$.

$$\Delta G^{0'}_T = \Delta G^0_T + RT \cdot \ln[H^+]^x = \Delta G^0_T + xRT \cdot \ln 10^{-7}.$$

Если $T = 298K$ и $x = 1$ – освобождается один протон, то

$$\Delta G^{0'}_T = \Delta G^0_T + 1,987 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \cdot 2,303 \cdot (-7) = \Delta G^0_T - 9,54 \text{ [ккал/моль]},$$

где $R = 1,987 \text{ [кал} \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$.

Это значит, что для реакций, в которых катионы водорода выделяются, ΔG^0_T больше $\Delta G^{0'}_T$ на 9,54 ккал/моль. Следовательно, реакция становится более предпочтительной при $pH = 7$, чем при $pH = 0$.

В то же время, если в ходе реакции ионы H^+ расходуются в качестве реагента: $C + xH^+ \rightarrow A + B$, то

$$\Delta G^0_T = \Delta G^{0'}_T + xRT \cdot \ln 10^{-7}.$$

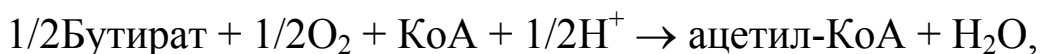
Таким образом, эта реакция становится более предпочтительной при $pH = 0$, чем при $pH = 7$. Для реакций, в которых ионы водорода не принимают участия, $\Delta G^0_T = \Delta G^{0'}_T$.

Сейчас биохимики для исследования энергетики живых клеток используют другое стандартное состояние, которое обозначают $\Delta G^{0''}_T$. Полагают, что физиологические концентрации существенно ниже 1М, хотя никто не может ответить на вопрос, каковы концентрации субстратов в области активных центров ферментов. Но биологи считают, что величина $\Delta G^{0''}_T$ более информативна.

Для этой величины ($\Delta G^{0''}_T$) стандартное старое состояние сохраняется только для воды (1М). Для других реагентов в качестве стандартных условий выбираются обычно $pH = 7$, растворенные вещества – 0,01М; CO_2 при давлении 0,05 атм; O_2 при давлении 0,2 атм.

В общем виде $\Delta G^{0''}_T = \Delta G^{0'}_T + 2,303RT \cdot \lg Q$, где Q зависит от химической реакции (конкретно для каждого случая).

Рассмотрим реакцию:



где КоА – коэнзим А (кофермент А – универсальный переносчик ацильных групп).

$\Delta G^0_T = -42,5$ ккал/моль (по справочнику),

$$\begin{aligned} \Delta G^{0'}_T &= \Delta G^0_T - 2,303 \cdot RT \lg [H^+]^{1/2} = \\ &= 42,5 - 2,303 \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \lg [10^{-7}]^{1/2} = \\ &= -37,7 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= ([\text{ацетил-КоА}] \cdot [H_2O]) / ([\text{бутират}]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [\text{КоА}] \cdot [H^+]^{1/2}) = \\ &= (0,01 \cdot 1) / (0,01^{1/2} \cdot 0,2^{1/2} \cdot 0,01 \cdot (10^{-7})^{1/2}) = 7,1 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

$$\Delta G^{0''}_T = \Delta G^0_T + 2,303 \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \lg 7,1 \cdot 10^4 = -35,9 \text{ ккал/моль.}$$

Для реакций, где газы не являются ни реагентами, ни продуктами и число молей реагента в соответствии со стехиометрией равно числу молей продукта, $\Delta G^{0'}_T = \Delta G^{0''}_T$.

Если же все эти условия соблюдаются и, кроме того, катионы водорода не являются ни продуктом, ни реагентом, то:

$$\Delta G^0_T = \Delta G^{0'}_T = \Delta G^{0''}_T.$$

3.12. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

Фазовыми называются термодинамические равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия компонентов, а имеют место лишь процессы перехода компонента из одной фазы в другую.

Термодинамические системы по фазовому составу подразделяются на

- 1) однородные, или гомогенные, внутри которых нет поверхности раздела;
- 2) разнородные, или гетерогенные, где различные по составу части системы отделены друг от друга поверхностью раздела.

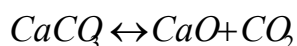
Фаза (Ф) – однородная часть гетерогенной системы, одинаковая по физико-химическому составу и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Составляющее вещество – любое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне нее.

Компонент (К) – наименьшее число составляющих веществ, достаточное для образования всех фаз данной системы. **В отсутствие химического взаимодействия число компонентов равно числу составляющих веществ.**

При химическом взаимодействии число компонентов рассчитывается как число составляющих веществ минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ.

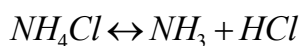
Пример 1:



$$K = 3 - 1 = 2$$

$$Kp = P_{CO_2}$$

Пример 2:



$$K = 3 - 2 = 1$$

$$Kp = P_{NH_3} \cdot P_{HCl}$$

$$P_{NH_3} = P_{HCl}$$

Число степеней свободы (С) – это число независимых переменных (в основном р и Т), которые можно менять в небольших пределах без нарушения числа фаз системы, находящихся в равновесии.

3.12.1. Условия равновесия фаз

Поскольку перенос компонента из одной фазы в другую может осуществляться только в открытых системах, то будет справедливо выражение:

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

Рассмотрим двухфазовую систему, где происходит перенос компонента из фазы 1 в фазу 2:

$$-\mu_i^1 dn_i + \mu_i^2 dn_i = 0.$$

Перед химическим потенциалом 1 фазы ставим «-», так как количество компонентов в ней убывает.

$$dn_i \left(-\mu_i^1 + \mu_i^2 \right) = 0.$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

Этот вывод можно рассматривать на любое количество фаз.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots$$

т. е. условием равновесия фаз является равенство химических потенциалов данного компонента во всех фазах системы.

Вывод: самопроизвольный процесс в открытых системах протекает из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом до тех пор, пока значения потенциалов не сравняются, т. е. не наступит состояние равновесия.

Правило фаз Гиббса

Выводится из условия равновесия фаз и гласит:

число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только p и T , равно числу компонентов плюс два минус число фаз:

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

где C – число степеней свободы,

K – число компонентов,

Φ – общее число фаз, находящихся в равновесии,

«2» – число внешних независимых переменных (p и T), которые могут повлиять на систему.

Если $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$, то число переменных заменяется на «1», т. е. $C = K + 1 - \Phi$.

3.12.2. Однокомпонентные системы

Для них $C = 3 - \Phi$, так как $K = 1$. По физическому смыслу число степеней свободы не может быть отрицательным, а число фаз может меняться от 1 до 3 и число степеней свободы от 2 до 0. При числе степеней свободы «2» p и T можно менять, при «0» p и T менять нельзя.

Равновесие в однокомпонентной системе может быть реализовано 3 способами:

- жидкое – твердое,
- жидкое – газообразное,
- твердое – газообразное.

Взаимосвязь между химическим потенциалом и энергией Гиббса:

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

Его интегрирование для однокомпонентной системы:

$$G_i = \mu_i n_i,$$

если $n_i = 1$, то $G_1 = \mu_i$, т. е. химический потенциал равен энергии Гиббса одного моля чистого компонента.

3.12.3. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

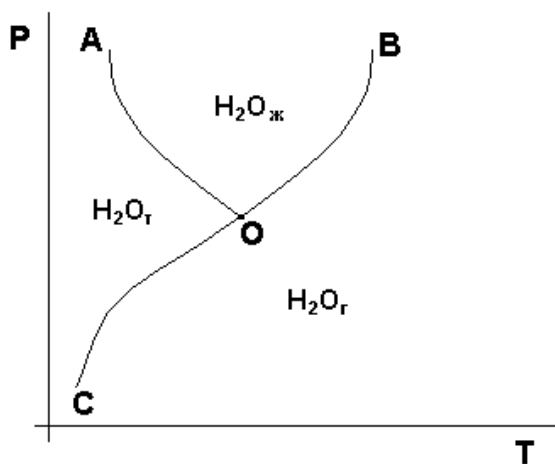
Любая фазовая диаграмма, или диаграмма состояния, строится только по экспериментальным данным, при этом используются два принципа:

1. Принцип непрерывности: *при непрерывном изменении параметров состояния (p, T и состав) свойства фаз на диаграмме меняются также непрерывно, пока не изменятся число и характер фаз.*

2. Принцип соответствия: *числу фаз, одновременно находящихся в равновесии, на диаграмме соответствует определённый геометрический образ. Линия – две фазы, точка – три фазы.*

При построении диаграммы выбирается число осей координат, соответствующих выбранным параметрам состояния (для однокомпонентной системы на плоскости могут быть изображены p и T ; для двухкомпонентной системы – p или T и состав; для трёхкомпонентной системы – только состав).

Пример – диаграмма состояния воды.



АО – кривая плавления;
ВО – кривая кипения;
СО – кривая возгонки;

Для этих трёх случаев, исходя из правила Гиббса для однокомпонентной системы ($K = 1$):

$C = 3 - \Phi$; $\Phi = 2$; $C = 1$; т. е. можно менять в некоторых пределах либо p , либо T .

О – тройная точка, все 3 фазы находятся в равновесии.



$\Phi = 3$; $C = 0$, т. е., чтобы не нарушить одновременное сосуществование всех трех фаз, p и T должны быть зафиксированы ($p = 5,575$ мм. рт. ст., $T = 273,1576$ К).

Для полей твёрдой СОА, жидкой АОВ и газообразной ВОС фаз, число степеней свободы $C = 2$.

3.12.4. Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Такое равновесие (как видно из вышеприведённого примера) может быть реализовано тремя вариантами: твёрдое – жидкое; жидкое – газообразное; твёрдое – газообразное.

Например, разберём равновесие «жидкость – пар». Как было показано выше, равновесию соответствует равенство химических потенциалов в обеих фазах, т. е.

$$\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}, \text{ соответственно } d\mu_{\text{п}} = d\mu_{\text{ж}}.$$

$$\mu_i = V_i dp - S_i dT;$$

$$V_{\text{п}} dp - S_{\text{п}} dT = V_{\text{ж}} dp - S_{\text{ж}} dT;$$

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) dp = (S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}) dT;$$

\downarrow
 ΔV

\downarrow
 ΔS

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса в дифференциальной форме:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (1)$$

Для практических целей это уравнение интегрируют, применяя следующие допущения: $\Delta V \approx V_{\text{п}}$ (объёмом жидкой фазы пренебрегают).

Пар считают идеальным газом, т. е.

$$pV = RT, \quad V = RT/p - \text{подставляем в уравнение (1);}$$

$$\Delta S = \frac{L_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} - \text{подставляем в уравнение (1).}$$

где $L_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового перехода;

$T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового перехода.

При подстановке в уравнение (1) получаем:

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \text{ интегрируем:}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Примеры решения задач

Второй закон термодинамики. Энтродия

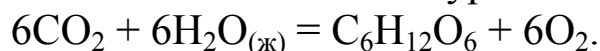
Задача 1. Вычислите изменение энтропии при переходе 1 г воды, взятой при 0°С, в состояние перегретого пара при 200°С. Средние удельные теплоемкости воды и пара составляют 4,19 и 1,97 Дж/(г·К) соответственно; удельная теплота испарения воды равна 2227 Дж/г.

Решение. Данный процесс складывается из нагрева воды от 273 К до 373 К, испарения воды при 373 К и нагрева пара от 373 К до 473 К. Поэтому изменение энтропии определяется суммой трех слагаемых:

$$\begin{aligned} \Delta S &= mc_{p(\text{ж})} \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_1} + \frac{m\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + mc_{p(\text{п})} \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} = \\ &= 1 \cdot 4,19 \cdot \ln \frac{373}{273} + \frac{1 \cdot 2227}{373} + 1 \cdot 1,97 \cdot \ln \frac{473}{373} = 7,75 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Задача 2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для процесса фотосинтеза при 298 К. Определите, возможно ли самопроизвольное протекание этого процесса. Стандартная энтальпия образования глюкозы при 298 К равна –1274,45 кДж/моль, а энтропия равна 212,13 Дж/(моль·К).

Решение. Запишем уравнение процесса фотосинтеза:



Находим в справочнике недостающие значения энтальпий образования и энтропий.

Реагенты	CO ₂	H ₂ O _(ж)	C ₆ H ₁₂ O ₆	O ₂
$(\Delta H_{298}^0)^f$, кДж/моль	-393,51	-285,84	-1274,45	0
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	213,6	69,96	212,13	205,03

Рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции при 298 К как разность сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)^f_{C_6H_{12}O_6} + 6 \cdot (\Delta H_{298}^0)^f_{O_2} - \left[6 \cdot (\Delta H_{298}^0)^f_{CO_2} + 6 \cdot (\Delta H_{298}^0)^f_{H_2O_{(ж)}} \right] =$$

$$= -1274,45 + 6 \cdot 0 - [6 \cdot (-393,51) + 6 \cdot (-285,84)] = 2801,65 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично рассчитаем изменение энтропии в реакции:

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298}^0)_{C_6H_{12}O_6} + 6 \cdot (S_{298}^0)_{O_2} - \left[6 \cdot (S_{298}^0)_{CO_2} + 6 \cdot (S_{298}^0)_{H_2O_{(ж)}} \right] =$$

$$= 212,13 + 6 \cdot 205,03 - [6 \cdot 213,6 + 6 \cdot 69,96] = -259,05 \text{ Дж/(моль·К).}$$

Зная изменения энтальпии и энтропии в реакции, рассчитаем изменение энергии Гиббса:

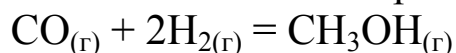
$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 =$$

$$= 2801,65 - 298 \cdot (-259,05 \cdot 10^{-3}) = 2878,85 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку изменение энергии Гиббса в данном процессе положительно, процесс не может идти самопроизвольно. В растениях процесс фотосинтеза возможен только под воздействием энергии излучения Солнца.

Химическое равновесие

Задача 1. Константа равновесия реакции:



при 500 К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3} \text{ атм}^{-2}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль СО, 2 моль Н₂ и 1 моль инертного газа (N₂), нагрета до 500 К. Общее давление паров равно 20 атм. Рассчитайте состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало x моль СО. 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:	$1 - x$		$2 - 2x$		x
Всего в равновесной смеси:	$3 - 2x$ моль	+	1 моль N_2	=	$4 - 2x$ моль
Равновесная молярная доля:	$\frac{1 - x}{4 - 2x}$		$\frac{2 - 2x}{4 - 2x}$		$\frac{x}{4 - 2x}$

Следовательно,

$$K_N = \frac{N_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{CO}} \cdot N_{\text{H}_2}^2} = \frac{x(4 - 2x)^2}{(1 - x)(2 - 2x)^2} \text{ и } K_P = K_N \cdot P^{-2} = \frac{x(4 - 2x)^2}{(1 - x)(2 - 2x)^2 P^2}.$$

Таким образом, $6,09 \cdot 10^{-3} = \frac{x(4 - 2x)^2}{(1 - x)(2 - 2x)^2 20^2}$. Решая это уравнение, получаем $x = 0,294$. Соответственно молярные доли веществ в равновесной смеси равны: $N_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,207$, $N_{\text{CO}} = 0,414$, $N_{\text{H}_2} = 0,086$, $x_{\text{N}_2} = 0,293$.

Задача 2. Константа равновесия реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 693 К равна 50. Образуется ли иодид водорода при идеально обратимом проведении процесса, если исходные парциальные давления H_2 , I_2 и HI соответственно равны $2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^6$ Па.

Решение. Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= RT \left(\ln \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} - \ln K_P \right) = \\ &= 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{(1 \cdot 10^6)^2}{2 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^5} - \ln 50 \right) = -9273 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

т. е. меньше нуля и процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

Задача 1. Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1°C. При 0°C энталь-

пия плавления льда равна 333,5 Дж/г, плотность жидкой воды и льда равны $\rho_{\text{ж}} = 1,000 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{ТВ}} = 0,917 \text{ г/см}^3$.

Р е ш е н и е. Изменение удельного объема при плавлении льда равно

$$\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}} = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ТВ}}} = \frac{1}{1,000} - \frac{1}{0,917}$$

$$= -0,0906 \text{ см}^3/\text{г} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{г}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} =$$

$$= -1,348 \cdot 10^7 \text{ Па/К} = -133 \text{ атм/К}.$$

При повышении давления на 133 атм температура плавления льда понижается на 1 К. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления понижается.

Задача 2. Вычислите теплоту испарения диэтилового эфира по уравнениям Клапейрона – Клаузиуса и Трутона, если при нормальной температуре кипения (307,9 К) $dp/dT = 3,53 \cdot 10^3 \text{ Па/К}$. Оцените давление пара эфира при 20°C.

Р е ш е н и е. Вычисляем теплоту испарения, приняв, что пары подчиняются закону идеальных газов и $\Delta V \approx V_{\text{пар}}$.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{dP}{dT} \cdot \frac{1}{P} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{8,314 \cdot 307,9^2}{1,013 \cdot 10^5} \cdot 3,53 \cdot 10^3 = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$$

По правилу Трутона $\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot 307,9 = 2,71 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$. Расчет давления пара эфира при 20°C производим:

$$\ln \frac{P_2}{1} = \frac{2,74 \cdot 10^4}{8,314} \left(\frac{1}{307,9} - \frac{1}{293,2} \right) = -0,538, \text{ откуда } p_2 = 0,58 \text{ атм}.$$

Задачи

Второй закон термодинамики. Энтропия

1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 5,6 л кислорода от 273 до 373 К и одновременном увеличении давления от 1 атм до 5 атм.

2. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 2 моль неона от 273 до 323 К и одновременном пятикратном увеличении объема.

3. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (объемная доля 20%) при температуре 25°C и давлении 1 атм.

4. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 1 кг воды при 90°C с 2 кг воды при 10°C. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г·К).

5. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C, к 200 г воды (100°C) в изолированном сосуде. Удельная теплота плавления льда равна 335 Дж/г, удельная теплоемкость воды 4,184 Дж/(г·К).

6. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при 270,15 К. Молярная теплота плавления льда при 273,15 К равна 6008 Дж/моль. Удельные теплоемкости льда и воды равны 2,12 и 4,18 Дж/(г·К) соответственно. Необратимый процесс замерзания переохлажденной воды представьте в виде суммы трех обратимых процессов: нагрев воды до 273,15 К, обратимое замерзание воды при 273,15 К и охлаждение льда до 270,15 К.

7. Запишите выражение для расчета абсолютной энтропии 1 моль воды при температуре 400°C и давлении 5 атм.

8. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 300 г олова ($T_{\text{пл}} = 231,8^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 59,61$ Дж/г) от 20 до 500°C. Удельные теплоемкости олова $C_{P(\text{т})} = 0,178 + 1,70 \cdot 10^{-4} T$ Дж/(г·К); $C_{P(\text{ж})} = 0,233$ Дж/(г·К).

9. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ при 25°C и 400°C.

10. Один моль O_2 : $C_p = 29,36$ Дж/(моль·К), $S_{298}^0 = 205,03$ Дж/(моль·К) нагревают от 298 до 500 К при $p = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе.

Химическое равновесие

1. Константа равновесия реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ при 800 К равна 4,12. Смесь, содержащая 20% CO и 80% H_2O , нагрета до 800 К. Определите состав смеси при достижении равновесия и выход водорода, если взят 1 кг водяного пара.

2. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 717 К равна 46,7. Определите количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до 717 К.

3. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси $CO_2 + C_{(тв)} = 2CO$ 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 ?

4. Константа равновесия K_p реакции $N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$ при 25°C равна 0,143. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

5. Константа равновесия K_p реакции $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ при 1000 К равна 0,344. Рассчитайте состав равновесной реакционной смеси, образующейся при дегидрировании этана под давлением 5 атм.

6. Рассчитайте константу равновесия для данной реакции:



при $T = 400$ К, $p = 1$ атм. Стандартные энтальпии и энтропии образования, коэффициенты в уравнении теплоемкости и коэффициенты Темкина – Шварцмана возьмите из справочника. Рассчитайте объемный состав равновесной смеси при указанном давлении при условии, что исходные вещества были взяты в стехиометрических соотношениях.

7. Определите, будет ли газовая смесь из CO и CO_2 в соотношении 50:1 при 1200°C восстанавливать оксид железа (II), если константа равновесия K_p реакции $FeO_{(т)} + CO = Fe_{(т)} + CO_2$ равна 0,3.

8. Определите, возможно ли образование метана при 1000 К по реакции $C_{(г)} + 2H_2 = CH_4$, если поступающая в реактор смесь содержит 80% H_2 и 10% CH_4 по объему, а значение $\Delta_r G_{1000}^0 = 19,27$ кДж/моль.

9. Определите, будет ли происходить разложение PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_3 , PCl_5 и Cl_2 при 298 К, при следующих парциальных давлениях (Па): $PCl_3 - 1,013 \cdot 10^4$; $PCl_5 - 0,507 \cdot 10^4$; $Cl_2 - 2,027 \cdot 10^4$. Константу равновесия вычислите по данным из справочника.

10. При 1000 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па из исходной смеси, содержащей 1 моль SO_2 и 0,6 моль O_2 , при достижении равновесия образовалось 0,22 моль SO_3 . Определить константу равновесия для данной реакции.

Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

1. Рассчитайте давление, при котором две формы $CaCO_3$ (кальцит и арагонит) находятся в равновесии при 25°C. $(\Delta G_{298}^0)^f$ кальцита и арагонита равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж/моль соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны $2,71$ и $2,93$ г/см³ соответственно и не зависят от давления.

2. При плавлении фенола (40,9°C) изменение объема составляет $5,34$ см³/моль. Энтальпия плавления фенола равна $2,69$ ккал/моль. Определите температуру плавления фенола под давлением 50 атм.

3. При замерзании бензола (5,5°C) его плотность изменяется от $0,879$ до $0,891$ г/см³. Энтальпия плавления равна $10,59$ кДж/моль. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

4. Температура кипения хлороформа равна $-5,9^\circ\text{C}$ при давлении 200 мм рт. ст. и $9,8^\circ\text{C}$ при давлении 400 мм рт. ст. Определите температуру кипения хлороформа при нормальном давлении.

5. Давление пара бромистого метила при -20°C равно $275,8$ мм рт. ст., а при -10°C – $435,1$ мм рт. ст. Определите мольную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения бромистого метила.

6. Давление пара толуола при $89,5^{\circ}\text{C}$ равно 400 мм рт. ст., а его энтальпия испарения равна 38,0 кДж/моль. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 мм рт. ст.

7. Давление пара твердого CO_2 равно 1 мм рт. ст. при $-135,2^{\circ}\text{C}$ и 10 мм рт. ст. при $-119,9^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте энтальпию возгонки.

8. Давление пара (мм рт. ст.) хлорбензола описывается уравнением: $\lg P = 6,945 - 1413/(T - 57)$. Рассчитайте энтальпию, энтропию испарения и нормальную точку кипения хлорбензола.

9. Давление пара ртути (мм рт. ст.) в интервале от 298 до 630 К выражается уравнением: $\lg P = -3308/T - 0,8 \cdot \lg T + 10,373$. Рассчитайте нормальную точку кипения ртути, энтальпию и энтропию испарения ртути в нормальной точке кипения.

10. Нормальная точка кипения циклогексана равна $80,0^{\circ}\text{C}$. Оцените энтальпию испарения, а также давление пара циклогексана при 25 и 60°C .

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. Формула Больцмана:

A. $dS = \delta Q/T$.

Б. $W = N! / N_1! N_2! N_3!$

В. $S = k \ln W$.

Г. $\delta A = QdT/T$.

2. Как изменяется энтропия для необратимого процесса в изолированной системе?

A. $dS = 0$.

Б. $dS > 0$.

В. $dS < 0$.

Г. $dS \leq 0$.

3. Какое условие необходимо для самопроизвольного протекания процесса?

A. $\sum \mu_i dn_i \geq 0$.

Б. $\sum \mu_i dn_i = 0$.

В. $\sum \mu_i dn_i > 0$.

Г. $\sum \mu_i dn_i < 0$.

4. Энтропия возрастает в ряду:

A. Газ \rightarrow жидкость \rightarrow кристалл.

Б. Кристалл \rightarrow жидкость \rightarrow газ.

В. Газ \rightarrow кристалл \rightarrow жидкость.

Г. Жидкость \rightarrow газ \rightarrow кристалл.

5. Какая функция в состоянии равновесия принимает максимальное значение?

А. F

Б. H.

В. S.

Г. G.

Д. U.

Выберите несколько правильных ответов

1. В самопроизвольном процессе:

А. Энтропия уменьшается.

Б. Энтропия увеличивается.

В. Термодинамическая вероятность возрастает.

Г. Термодинамическая вероятность уменьшается.

2. Второе начало термодинамики позволяет:

А. Определить степень превращения теплоты в работу для круговых процессов.

Б. Определить скорость протекания процесса.

В. Определить направление протекания самопроизвольных процессов.

Г. Определить количество теплоты, поглощенное системой.

Д. Определить предел протекания процесса.

3. Укажите правильные соотношения между величинами:

А. $G = F + pV$. Б. $G = H + TS$. В. $F = U + TS$.

Г. $G = H - TS$. Д. $G = F - pV$. Е. $F = U - TS$.

4. При неравновесном процессе:

А. Система совершает большую работу, чем в равновесном.

Б. Система совершает меньшую работу, чем при равновесном.

В. При внешнем воздействии на систему потребуется затратить большую работу, чем в равновесном.

Г. При внешнем воздействии на систему потребуется затратить меньшую работу, чем при равновесном.

5. Укажите какая из величин является функцией состояния системы?

А. Работа.

Б. Энтропия.

В. Энергия Гиббса.

Г. Теплота.

Д. Энергия Гельмгольца.

Установите соответствие

- | | |
|---|--------------------------------------|
| I. Процесс ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$): | Критерий (G): |
| 1. Самопроизвольный. | A. Увеличение энергии Гиббса. |
| 2. Равновесный. | Б. Уменьшение энергии Гиббса. |
| | В. Минимальное значение «G». |
| | Г. Максимальное значение «G». |

- | | |
|---|-------------------|
| II. Термодинамический потенциал: | Функция: |
| 1. Изобарно-изотермический. | A. H. |
| 2. Изохорно-изотермический. | Б. F. |
| | В. U. |
| | Г. G. |
| | Д. μ . |

- | | |
|----------------------|----------------------------|
| III. Процесс: | Функция (F, S, G): |
| 1. Возможен. | A. $\Delta F > 0$. |
| 2. Невозможен. | Б. $\Delta F < 0$. |
| | В. $\Delta S < 0$. |
| | Г. $\Delta S > 0$. |
| | Д. $\Delta G > 0$. |
| | Е. $\Delta G < 0$. |

- | | |
|---------------------|---|
| IV. Система: | Критерий для характеристики протекания процесса: |
| 1. Изолированная. | A. Энергия Гиббса. |
| 2. Открытая. | Б. Энтропия. |
| 3. Закрытая. | В. Химический потенциал. |
| | Г. Энергия Гельмгольца. |

- | | |
|----------------------|------------------------------------|
| V. Процесс: | Критерий (S): |
| 1. Самопроизвольный. | A. Уменьшение энтропии. |
| 2. Равновесный. | Б. Увеличение энтропии. |
| | В. Максимальное значение S. |
| | Г. Минимальное значение S. |

Вопросы для собеседования

1. Равновесные и обратимые процессы, их свойства.
2. Формулировки и уравнения второго начала термодинамики.
3. Энтропия. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах.
4. Физический смысл энтропии. Формула Больцмана. Статистическая природа второго начала термодинамики.
5. Энергия Гельмгольца, ее изменение как критерий направления процессов и состояния равновесия.
6. Энергия Гиббса, ее изменение как критерий направления процессов и состояния равновесия.
7. Уравнения Гиббса – Гельмгольца.
8. Методы расчета стандартного изменения энергии Гиббса.
9. Химический потенциал – наиболее общий критерий самопроизвольности протекания процесса.
10. Константа равновесия, способы ее выражения.
11. Уравнение изотермы химической реакции.
12. Уравнение изобары и изохоры химической реакции. Дифференциальное и интегральное выражения.
13. Равновесие в реальных системах. Понятия о летучести, активности и коэффициенте активности.
14. Применение второго начала термодинамики в биологии.
15. Условия равновесия фаз.
16. Однокомпонентные системы. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы.
17. Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

4. Растворы

Растворами называются однофазные системы переменного состава, образованные не менее чем двумя компонентами.

В зависимости от агрегатного состояния могут быть следующие виды растворов: 1) газ – газ (воздух); 2) газ – жидкость (раствор кислорода в воде); 3) жидкость – жидкость (раствор глицерина в воде); 4) газ – твердое тело (раствор водорода в палладии); 5) твердое тело – твердое тело (некоторые металлические и солевые сплавы); 6) твердое тело – жидкость (сахар в воде).

Растворитель – это составная часть раствора, которая преобладает (для двух жидкостей). Для газов и жидкостей растворителем считается жидкость.

Различают понятия летучего и нелетучего вещества. Вещества называются летучими, если давление насыщенного пара над раствором – большая величина при комнатной температуре. Если давлением можно пренебречь – нелетучее вещество.

4.1. Давление насыщенного пара над раствором. Закон Рауля

Давление насыщенного пара является важным свойством растворов. Для простоты будем считать, что к пару применяем законы идеальных газов. Рассмотрим упрощенную схему процесса испарения (имеем закрытый сосуд). Обозначим: 0 – растворитель (А); х – растворенное вещество (В).

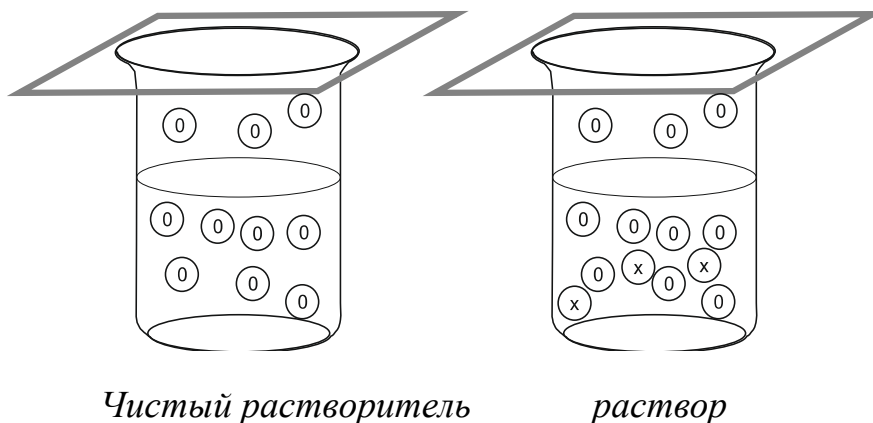


Рис. 4.1. Процесс испарения

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется **насыщенным паром**. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью (или твердым телом), называется **давлением насыщенного пара**.

p_A^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем,
 p_A – давление насыщенного пара растворителя над раствором.

Растворяя вещество в данном растворителе, мы понижаем концентрацию молекул последнего в единице объема и уменьшаем этим число молекул, вылетающих в единицу времени из жидкой среды в парообразную. В результате этого равновесие между жидкостью и паром установится при меньшей концентрации пара, т. е. при меньшем его давлении. Следовательно, **давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем**. При этом **понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе**.

- Первый случай (растворитель летуч, а растворенное вещество нелетуче).

Абсолютное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$p_A^0 - p_A = k \cdot N_B.$$

Ф.-М. Рауль установил, что коэффициент пропорциональности численно равен давлению насыщенного пара над чистым растворителем: $k = p_A^0$.

Можно написать закон Рауля: $\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B$.

Закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором численно равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

- Второй случай (растворитель летуч, растворенное вещество – летуче).

$$p_A^0 - p_A = p_A^0 \cdot N_B.$$

Для двухкомпонентного раствора: $N_A + N_B = 1$,

$$p_A^0 - p_A = p_A^0(1 - N_A) = p_A^0 - p_A^0 \cdot N_A.$$

Тогда $p_A = p_A^0 \cdot N_A$, аналогично $p_B = p_B^0 \cdot N_B$.

Закон Рауля: *парциальное давление паров компонентов над раствором равно произведению мольной доли этого компонента в растворе на давление этого компонента в чистом виде.*

Рассчитаем общее давление обоих веществ над раствором. Воспользуемся законом Дальтона:

$$\begin{aligned} p_{\text{общ}} &= p_A + p_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B = p_A^0(1 - N_B) + p_B^0 N_B = \\ &= p_A^0 - p_A^0 N_B + p_B^0 N_B = p_A^0 + N_B(p_B^0 - p_A^0), \text{ т. е.} \\ p_{\text{общ.}} &= p_A^0 + N_B(p_B^0 - p_A^0), \end{aligned}$$

где p_A^0 , p_B^0 – постоянные величины при данной температуре и равновесии (обозначим их а и b);

N_A , N_B – независимые переменные (обозначим x);

$y = ax$ – для вещества А;

$y = bx$ – для вещества В;

$y = a + cx$ – для обоих веществ, где $c = p_B^0 - p_A^0$.

Зависимость парциального давления от состава и общего давления от состава выражается прямой линией. Закону Рауля подчиняются только идеальные растворы. Диаграмма «состав – давление пара» представлена на рис. 4.2.

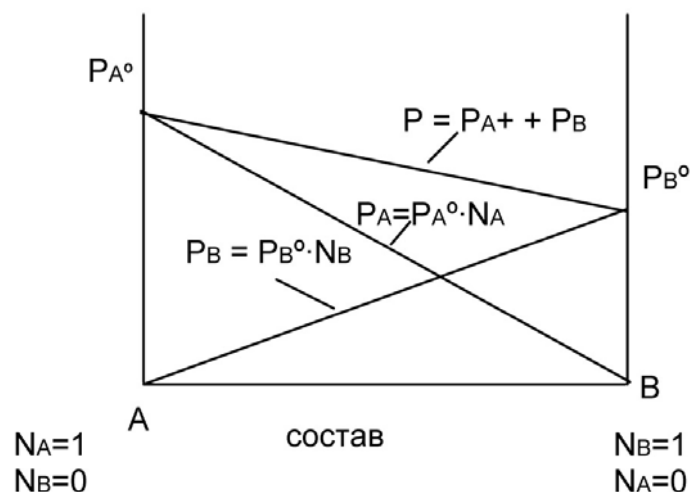


Рис. 4.2. Фазовая диаграмма идеального двухкомпонентного раствора, подчиняющегося закону Рауля

Вправо возрастает мольная доля компонента В. Влево возрастает мольная доля компонента А.

Идеальным раствором называется раствор, в котором силы взаимодействия между молекулами разных видов равны силам взаимодействия между молекулами одного вида, т. е. $F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$. Смешение двух компонентов раствора происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H=0$) и без изменения объема каждого компонента ($\Delta V=0$). Объем смеси двух компонентов (раствора) в точности равен сумме их объемов до смешения.

К идеальным растворам относят: 1) бесконечно разбавленные растворы; 2) совершенные растворы – состоящие из веществ, близких по своим химическим и физическим свойствам (изомеры и ближайшие гомологи).

4.2. Реальные растворы

В реальных растворах наблюдается отклонение от законов Рауля. Основной фактор, вызывающий отклонение свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов, – различная степень взаимодействия между молекулами у чистых компонентов и в растворе.

1. Положительные отклонения от закона Рауля.

Если $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$, то в растворе должен проходить распад ассоциированных молекул, т. е. число частиц в растворе становится больше числа молекул в чистых компонентах. Возможность такого процесса подтверждается увеличением объема ($\Delta V > 0$) при образовании растворов и поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), которая, очевидно, затрачивается на разъединение ассоциированных молекул, имевшихся в чистых компонентах.

Вследствие увеличения числа частиц в растворе парциальные давления (и общее давление пара) оказываются больше вычисленных по уравнению Рауля (рис. 4.3). Пример: спирты – углеводороды предельного ряда.

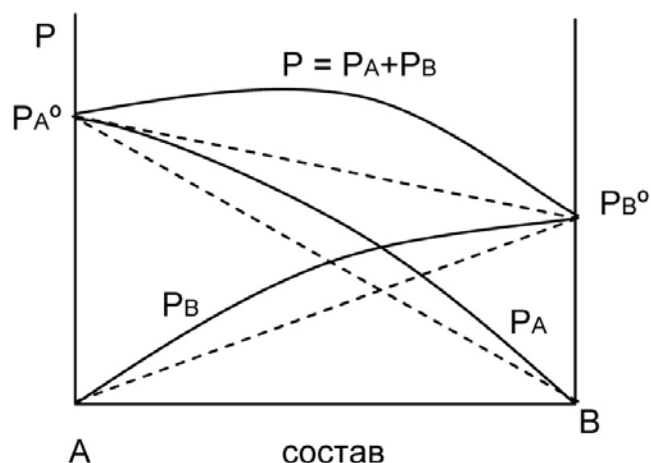


Рис. 4.3. Диаграмма «состав – давление пара»
(положительное отклонение)

2. Отрицательное отклонение от закона Рауля.

Если $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$, то разные виды молекул стремятся к взаимодействию типа притяжения (сольватация, комплексообразование, взаимодействие диполей и т. д.). Образование раствора сопровождается выделением теплоты ($H < 0$) и уменьшением объема ($V < 0$). Уменьшение числа частиц в растворе по сравнению с их числом в чистых компонентах приводит к уменьшению парциальных давлений пара компонентов (рис. 4.4). Пример: раствор спирта в воде; эфир – хлороформ.

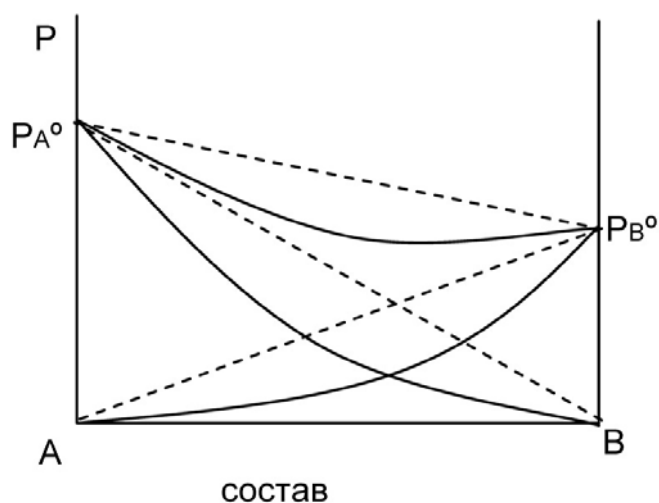


Рис. 4.4. Диаграмма «состав – давление пара»
(отрицательное отклонение)

В некоторых системах, где компоненты очень сильно отличаются по своей химической природе, но имеют близкие давле-

ния насыщенного пара, отклонения от закона Рауля выражаются особенно сильно.

Тогда на кривой общего давления появляется точка максимума (при положительных отклонениях) или минимума (при отрицательных отклонениях), соответствующие определенному составу смеси (рис. 4.5). Независимо от знака отклонения эти точки называются экстремальными, или просто экстремумами.

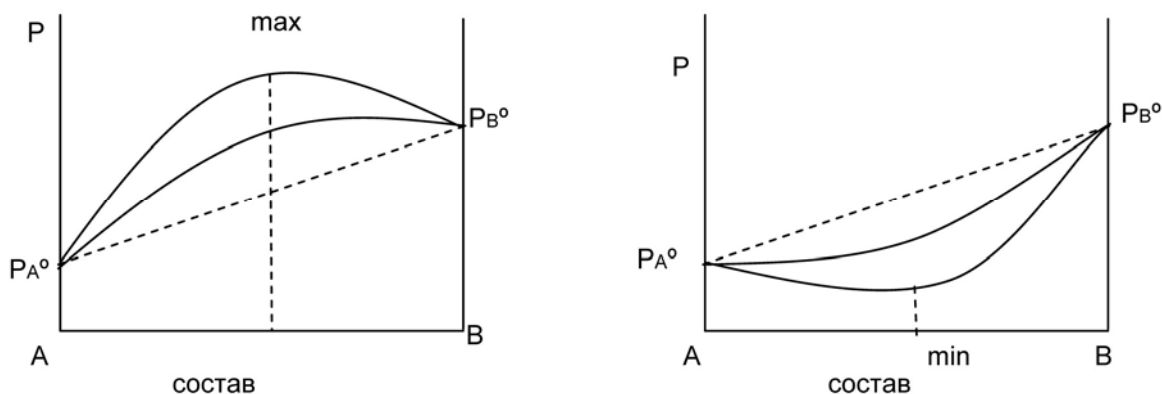


Рис. 4.4. Отклонения от закона Рауля

4.3. Состав пара растворов. Законы Коновалова

Характер отклонений различных жидких систем от закона Рауля подробно изучался в конце XIX в. русским ученым Д. П. Коноваловым. Он исследовал также состав пара, равновесного с жидким раствором. Рассмотрим раствор, состоящий из двух компонентов А и В. Согласно закону Рауля:

$$p_A = p_A^0 \cdot N_A^{\text{ж}} \text{ и } p_B = p_B^0 \cdot N_B^{\text{ж}}.$$

Применим к парам следствие из закона Дальтона:

$$p_B = N_B^{\text{ж}} \cdot p_B^0 = N_B^{\text{п}} \cdot p_{\text{общ}}, \quad (1)$$

$$p_A = N_A^{\text{ж}} \cdot p_A^0 = N_A^{\text{п}} \cdot p_{\text{общ}}. \quad (2)$$

Разделим уравнение (1) на (2):

$$\frac{N_B^{\text{п}}}{N_A^{\text{п}}} = \frac{p_B^0}{p_A^0} \cdot \frac{N_B^{\text{ж}}}{N_A^{\text{ж}}}$$

Допустим, что компонент В более летучий. Обозначим мольную долю более летучего компонента в паровой фазе через y , а мольную долю более летучего компонента в жидкой фазе через x . Раз компонент В более летучий, то $p_B^0 > p_A^0$.

$\frac{p_B^0}{p_A^0} = \alpha$ – коэффициент разделения, или относительная летучесть.

Тогда можно записать математическое выражение первого закона Коновалова:

$$\frac{y}{1-x} = \alpha \frac{x}{1-x}.$$

Так как $\alpha > 1$, то из уравнения следует, что $y > x$. Следовательно, в паре над раствором всегда больше концентрация более летучего компонента, чем в жидкости.

Первый закон Коновалова: насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче летучим компонентом,

или

увеличение компонента в жидкой фазе влечет за собой увеличение концентрации компонента и в паровой фазе.

Первому закону Коновалова подчиняются как реальные, так и идеальные растворы.

Второй закон Коновалова: точки максимума и минимума на кривой общего давления отвечают такому составу, при котором состав пара и равновесной с ним жидкости одинаков.

Второму закону Коновалова подчиняются только реальные растворы, которые сильно отличаются от идеальных. Второй закон Коновалова относится к азеотропным смесям.

Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются **азеотропными смесями**, или просто **азеотропами**.

У азеотропной смеси равновесные пар и жидкость имеют одинаковый состав. Разделение азеотропных смесей на отдельные компоненты посредством простой перегонки неосуществимо, т. к. при перегонке образуется конденсат того же состава (нераздельно кипящие смеси).

4.4. Диаграмма «состав – давление пара»

Совокупность равновесных состояний в двойной жидкостной системе обычно изображается изотермической диаграммой, на которой наносятся кривые зависимости общего давления пара как от состава жидкости, так и от состава пара (рис. 4.6).

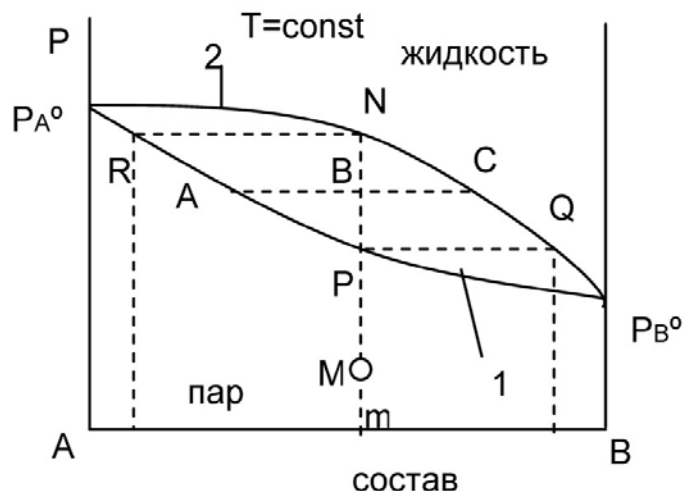


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма «состав – давление пара» двойных смесей (p_A^0 и p_B^0 – давления пара чистых компонентов)

Верхняя кривая (2) соответствует давлению пара как функция состава жидкости, а кривая (1) – как функция состава пара. Кривая (2) называется кривой жидкости, а кривая (1) – кривой пара. Ниже кривой (1) область сухого пара, выше кривой (2) – область жидкости; область между кривыми является гетерогенной средой жидкости и пара (насыщенный или влажный пар).

Рассмотрим на диаграмме состояние пара в т. М. При повышении давления эта точка будет двигаться по прямой MN. При достижении т. Р, т. е. кривой пара, начнется конденсация пара, причем состав первых капель жидкости выражается точкой Q. Когда давление увеличится до т. В, система будет состоять из жидкости (точка С) и пара (точка А). Относительные их количества можно определить по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{AB}{BC}.$$

Наконец, когда давление возрастет до величины N , сконденсируются остатки пара. Последний пузырек пара будет иметь состав, соответствующий $t. R$. При дальнейшем повышении давления точка системы переходит в поле жидкости.

Рассмотрим диаграмму «состав – давление пара» для системы компонентов, которые образуют азеотроп (рис. 4.7).

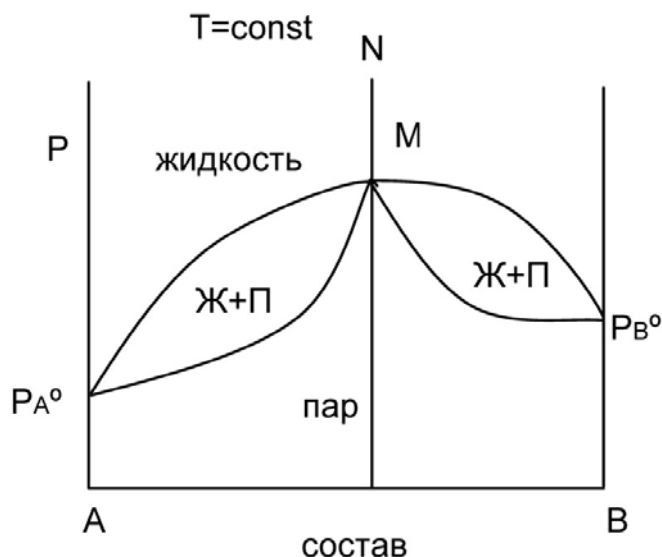


Рис. 4.7. Фазовая диаграмма «состав – давление пара» для азеотропной смеси

В точке M кривые жидкости и пара касаются. Если взять жидкий азеотроп ($t. N$) и понижать давление над ним, то в $t. M$ начнет образовываться пар (кипение при заданной постоянной температуре). Согласно второму закону Коновалова пар и жидкость в этой точке будут иметь одинаковый состав.

4.5. Диаграмма «состав – температура кипения»

Изобарные диаграммы «состав – температура кипения» внешне похожи на «обратные» диаграммы «состав – давление пара». Это объясняется обратной пропорциональностью между давлением пара и температурой кипения (рис. 4.8). Смесь двух жидкостей кипит в некотором интервале температур, ибо по мере кипения ее состав изменяется.

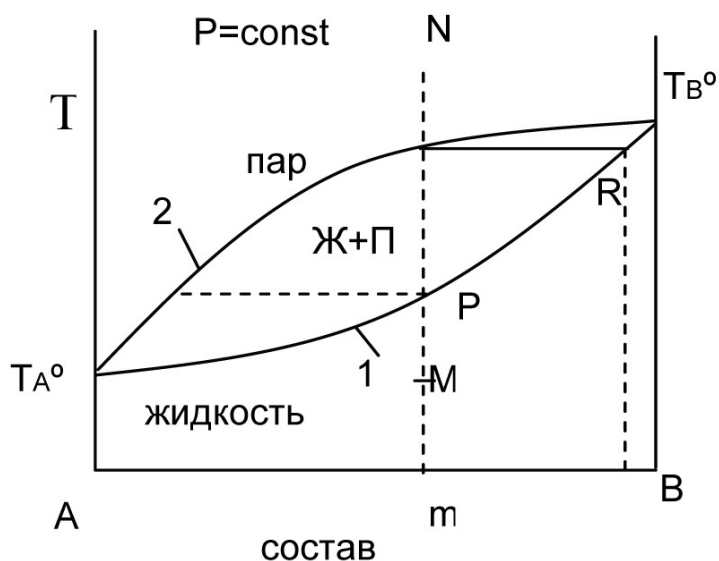


Рис. 4.8. Фазовая диаграмма
«состав – температура кипения» двойных смесей,
 T_A^0 , T_B^0 – температуры кипения чистых компонентов

Кривая (1) – кривая жидкости – изображает температуры начала кипения растворов разных составов. Кривая (2) – линия пара – изображает температуры конца кипения. Между кривыми равновесная смесь жидкости и пара. Ниже кривой (1) поле жидкости, выше кривой (2) – поле пара. В остальной диаграммы «состав – давление пара» и «состав – температура кипения» сходны, так как они отражают равновесие и процесс перехода между одними и теми же фазами: жидким раствором и паром. Так, испарение раствора (т. М) состава m начинается при температуре P . По мере испарения сопряженные составы раствора и пара изменяются вдоль кривой жидкости и пара. Количество жидкости уменьшается, а количество пара увеличивается. При температуре, соответствующей точке N , испарение заканчивается, при более высокой температуре существует только один пар.

Если компоненты системы образуют азеотроп, то диаграмма имеет вид (рис. 4.9). Необходимо отметить, что азеотропные системы не являются химическими соединениями. Это можно доказать тем, что с изменением давления изменяется не только температура кипения азеотропной смеси, но и ее состав, т. е. это уже не химическое соединение. Следовательно, варьируя давление, можно изменить состав азеотропной смеси. Например, при понижении давления до 100 мм рт. ст. смесь $C_2H_5OH-H_2O$ кипит при

температуре $T_{\text{кип}}^0 = 34,2^\circ \text{C}$ и выделяется азеотроп, содержащий 99,6 % молярных спирта.

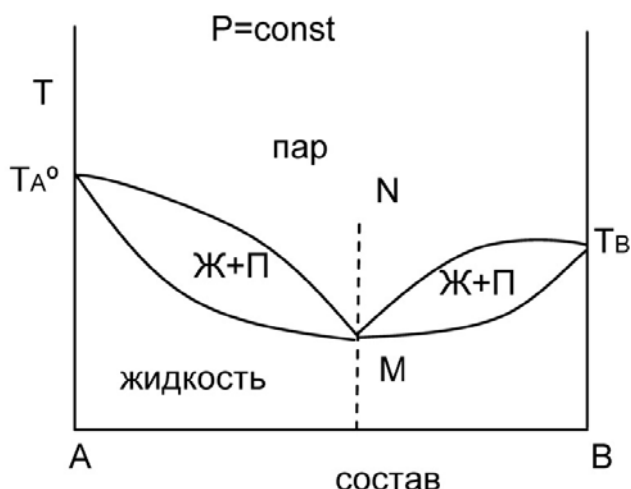


Рис. 4.9. Фазовая диаграмма «состав – температура кипения» азеотропной смеси, имеющей минимальную температуру кипения

4.6. Дистилляция и ректификация

Дистилляция – это процесс разделения раствора на составные части путем перегонки, основанный на различии составов жидкости и пара при равновесии.

Различают однократную дистилляцию и многократную (фракционную) перегонку, или ректификацию. Простая перегонка производится путем частичного испарения кипящей жидкости, непрерывного отвода и конденсации образовавшихся паров. Полученный конденсат называют дистиллятом, а остаток неиспаренной жидкости называют кубовым остатком. Простая перегонка применяется, когда не требуется полного разделения смеси.

Более эффективна фракционная перегонка, она сводится к многократному повторению простых перегонок с получением промежуточных фракций и их последующей перегонке. Можно соединить эти многочисленные операции в один непрерывно протекающий процесс «испарение – конденсация». Такая непрерывная автоматизированная дробная перегонка называется **ректификацией**, а аппарат, в котором она производится, **ректификационной колонной**.

Рассмотрим диаграмму «состав – температура кипения» двойных смесей (рис. 4.10).

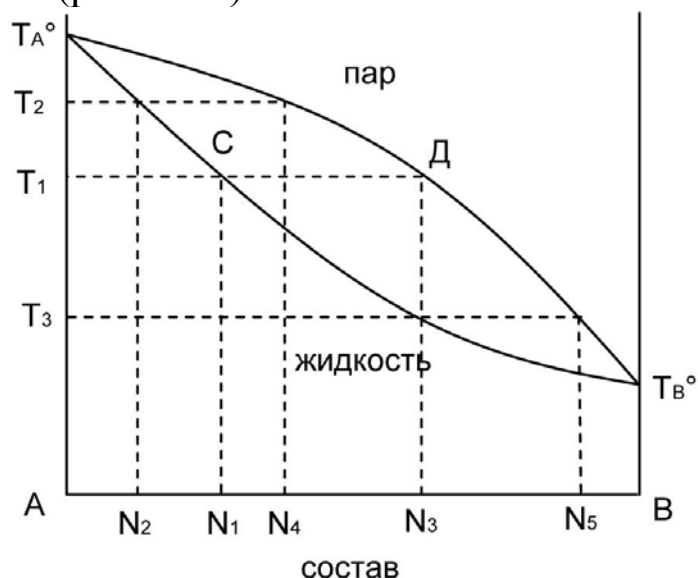


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма «жидкость – пар», поясняющая принцип фракционной перегонки двухкомпонентной смеси

Если нагревать раствор состава N_1 , то кипение его начнется, когда температура будет T_1 . Пар, равновесный с этим раствором, обладает составом N_3 . Он более богат компонентом В, чем жидкий раствор, поэтому после испарения некоторого количества раствора остающаяся часть его становится богаче компонентом А и имеет, например, состав N_2 . Раствор такого состава будет кипеть при температуре T_2 . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, обладает составом N_4 . Он более богат компонентом В, чем раствор. Поэтому остаток раствора обогащается компонентом А и температура кипения повышается. В результате в остатке будет содержаться практически чистый компонент А и температура кипения достигает T_A^0 .

Обратимся теперь к парам. Если пар состава N_3 сконденсировать и полученный конденсат подвергнуть, в свою очередь, дистилляции, то он будет кипеть при температуре T_3 и пар его состава N_5 будет еще более богат компонентом В. Продолжая такой процесс конденсации и дистилляции, можно достичь того, что выделяющийся пар будет представлять собой практически чистый компонент В. Таким образом, любую двойную смесь можно разделить путем дистилляции на чистые компоненты.

Рассмотрим процесс дистилляции растворов, образующих азеотроп (рис. 4.11).

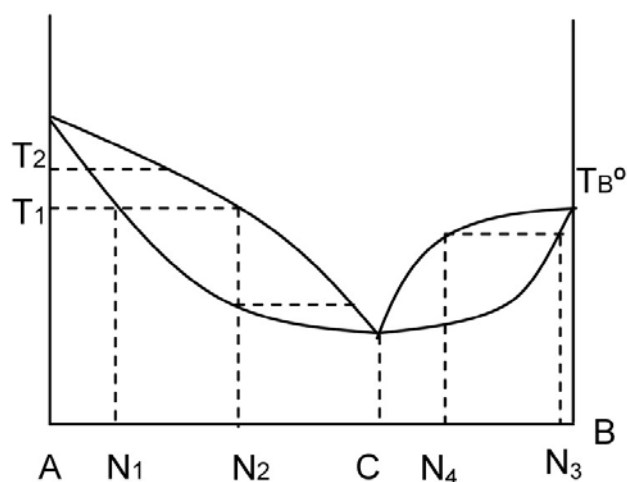


Рис. 4.11. Диаграмма «состав – температура кипения» системы с азеотропной точкой

Если раствор, имеющий состав, промежуточный между А и С (т. е. отличный от состава азеотропа, например состав N_1), подвергнуть дистилляции, то пар, находящийся в равновесии с раствором, будет иметь состав N_2 , т. е. будет содержать больше компонента В, чем раствор. Остаток же, обогащаясь компонентом А, будет кипеть при более высокой температуре, например T_2 . Продолжая дистилляцию, можно достигнуть того, что в остатке будет содержаться чистый компонент А. Чистый же компонент В из раствора состава N_1 получить аналогичным путем не удастся. При повторной конденсации и дистилляции пара можно достигнуть состава С. Пар такого состава при конденсации дает жидкость такого же состава С, и новая дистилляция приведет опять к пару того же состава С, так как в азеотропных растворах состав пара равен составу жидкости. Таким образом, раствор состава N_1 можно разделить перегонкой только на чистый компонент А и азеотропный раствор С. Этот вывод относится ко всем растворам, промежуточным по составу между А и С.

Рассуждая подобным образом, можно показать, что любой раствор, обладающий составом, промежуточным между С и В, путем такой дистилляции можно разделить только на чистый компонент В и азеотропный раствор состава С.

4.7. Давление насыщенного пара в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Перегонка с водяным паром

Если мы имеем две взаимно нерастворимые жидкости, то они ведут себя независимо друг от друга. Испарение каждой жидкости идет так, как будто вторая жидкость отсутствует. Поэтому суммарное давление будет:

$$p_{\text{общ}} = p_A^0 + p_B^0.$$

Температура кипения всех смесей в такой системе постоянна, пока имеется хоть небольшое количество обеих жидких фаз, и температура эта будет ниже температур кипения чистых компонентов.

Рассмотрим систему взаимно нерастворимых жидкостей (бромбензол – вода).

Из графика (рис. 4.12.) видно, что перегонка смеси ($p_{\text{общ.}}$) происходит при температуре меньше 100°C . Это явление лежит в основе перегонки с водяным паром, которая часто используется для перегонки органических веществ с высокой температурой кипения и разлагающихся при нагревании.

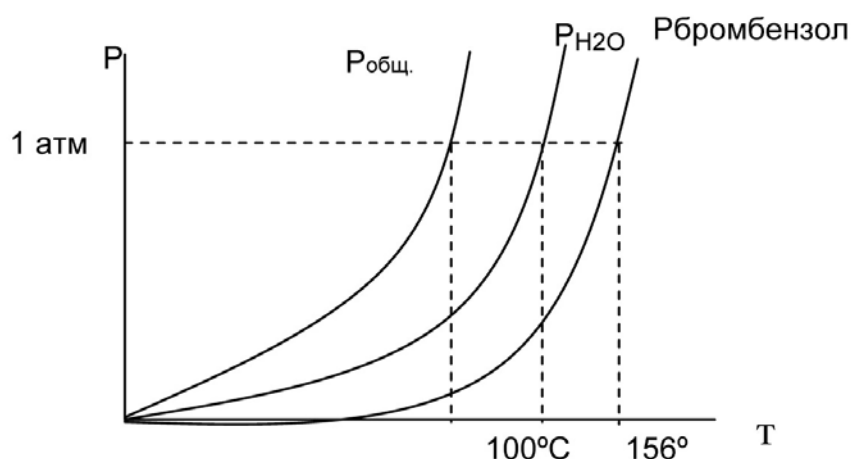


Рис. 4.12. Диаграмма «состав – давление пара» в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Будем считать, что перегоняемые пары подчиняются закону идеальных газов: $p_A V = n_A R T$; $p_B V = n_B R T$.

$$p_A = p_A^0 \text{ и } p_B = p_B^0 - \text{так как жидкости не смешиваются,}$$

$$p_A^0 V = n_A RT \quad (1); \quad p_B^0 V = n_B RT \quad (2).$$

Разделим (1) на (2):

$$\frac{p_A^0}{p_B^0} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{g_A}{M_A} \cdot \frac{M_B}{g_B},$$

где g – вес компонента, M – молярная масса.

Если компонент A – вода, а B – вещество, перегоняемое с водяным паром, то:

$$\frac{g_{H_2O}}{g_B} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_B^0} \cdot \frac{18}{M_B}.$$

Левая часть уравнения выражает так называемый расходный коэффициент водяного пара – количество водяного пара (воды) в весовых единицах, необходимое для перегонки одной весовой единицы перегоняемого вещества. Из уравнения видно, что это количество будет тем больше, чем ниже давление насыщенного пара перегоняемой жидкости и чем меньше ее молярная масса.

4.8. Растворимость газов в жидкостях.

Закон Генри

По своей природе и свойствам растворы газов в жидкостях ничем не отличаются от других жидких растворов. Обычно концентрация газов в этих растворах незначительна и растворы являются разбавленными. Исключение составляют отдельные системы, в которых растворимость оказывается весьма большой вследствие химического взаимодействия растворяемого газа с растворителем, как, например, в растворах NH_3 или HCl в воде.

Растворение газа в жидкости часто называют *абсорбцией газа*. Растворимость газов сильно зависит от давления и температуры, от природы газа и растворителя.

Закон Генри: *при постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе прямо пропорциональна давлению газа над раствором:*

$$c = k \cdot p,$$

где c – моляльная концентрация газа в жидкости (грамм-моль на 1000 г растворителя); k – коэффициент пропорциональности, характеризующий растворимость; p – парциальное давление газа над раствором.

Закон Генри применим только к сильно разбавленным растворам. Для большинства газов при $p < 1$ атм. отклонение от закона Генри составляет 1–3 %. Этот закон справедлив только для невысоких давлений. При повышении давления наблюдаются отклонения от закона Генри, которые выражаются в том, что с ростом давления растворимость растет, но не всегда пропорционально давлению. Процесс растворения сопровождается увеличением объема и поглощением или выделением тепла. В большинстве случаев растворение газов есть экзотермический процесс сольватации молекул газа молекулами растворителя. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, растворимость газов уменьшается при нагревании и увеличивается при охлаждении. Некоторые газы, например водород, растворяются с поглощением температуры; растворимость водорода с повышением температуры увеличивается.

Неполярные газы лучше растворяются в неполярных растворителях, а полярные – в полярных. В растворах электролитов, как показано в работах И. М. Сеченова (изучал растворимость CO_2 в крови), растворимость газов меньше, чем в чистой воде. Растворимость газов уменьшается в присутствии солей, так как при растворении соли образуются гидратные оболочки вокруг ионов и количество свободной воды уменьшается. И. М. Сеченов установил важное соотношение, выражающее влияние концентрации электролита (соли) в растворе на растворимость газа:

$$\ln(S_0/S) = k \cdot c,$$

где S_0 – растворимость данного газа в воде; S – растворимость газа в растворе электролита (соли); c – концентрация соли; k – эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Явление понижения растворимости газов в растворах электролитов называется эффектом высаливания. Этот эффект увеличивается при увеличении заряда иона.

4.9. Закон распределения Нернста. Экстракция из растворов

Если взять две несмешивающиеся жидкости (вода и эфир) и добавить к смеси третий компонент (уксусная кислота), то этот третий компонент распределится в обеих жидкостях, причем отношение концентрации уксусной кислоты в водном слое к концентрации уксусной кислоты в эфирном слое не будет зависеть от общей концентрации кислоты.

Если c , c' , c'' , c''' – концентрации уксусной кислоты, то

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{c'_A}{c'_B} = \frac{c''_A}{c''_B} = \frac{c'''_A}{c'''_B} = \text{const.}$$

Отношение обозначается K – коэффициент распределения.

Закон распределения Нернста: *отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах при постоянной температуре есть величина постоянная.*

$$\frac{c_A}{c_B} = K,$$

т. е. c_A и c_B могут меняться, но их отношение есть величина постоянная.

Это отношение справедливо, когда величина молекул третьего компонента в обоих растворителях одна и та же. В случае ассоциации и диссоциации уравнение Нернста приобретет вид:

$$\frac{c_A^n}{c_B} = K,$$

$$n = \frac{\text{средний молекулярный вес 3-го компонента в растворе В}}{\text{средний молекулярный вес 3-го компонента в растворе А}}.$$

Закон распределения имеет ряд важных применений. Наиболее важные из них – жидкофазная хроматография и экстракция растворителем.

Экстракция – процесс извлечения растворенного вещества из раствора путем обработки раствора другим растворителем (экстрагентом).

Пусть в объеме раствора V_1 находится g_0 грамм растворенного вещества, которое надо извлечь другим растворителем объема V_2 . Тогда после первой экстракции в растворе останется g_1 грамм вещества, а будет проэкстрагировано $g_0 - g_1$ вещества.

Применим закон распределения Нернста:

$$c_A = \frac{g_1}{V_1}, \quad c_B = \frac{g_0 - g_1}{V_2},$$

c_A – концентрация вещества в растворе после экстракции,
 c_B – концентрация вещества в растворителе.

$$K = \frac{c_A}{c_B} = \frac{g_1}{V_1} \cdot \frac{V_2}{(g_0 - g_1)}.$$

Решим это уравнение относительно g_1 :

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{kV_1}{kV_1 + V_2}.$$

Если проведем вторую экстракцию тем же объемом растворителя V_2 , то g_2 – количество вещества, которое осталось в растворе после второй экстракции:

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \quad \text{или} \quad g_2 = g_0 \cdot \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^2.$$

Проведем n экстракций,

$$g_n = g_0 \cdot \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n,$$

где g_n – количество вещества, которое осталось в растворе после n экстракций:

$$g_{\text{экстр}} = g_0 - g_n = g_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n \right).$$

Наиболее эффективно проводить экстракцию не сразу всем количеством растворителя, а малыми порциями большее число раз.

4.10. Температура замерзания разбавленных растворов

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не отвердевает целиком при одной температуре. Отвердевание раствора происходит на протяжении некоторого интервала температур. Кристаллы начинают выделяться при какой-то одной температуре; по мере понижения температуры количество их растет, пока весь раствор не отвердеет.

Температурой начала кристаллизации раствора называется температура, при которой кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава. Температуру начала кристаллизации называют также температурой замерзания раствора.

Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Так, морская вода замерзает не при 0°C , а при более низкой температуре. Для характеристики температуры замерзания введем величину понижения температуры замерзания ΔT_3 , определяя ее как разность между температурами замерзания чистого растворителя T_3^0 и раствора: $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$.

Рассмотрим диаграмму (рис. 4. 13):

ОА – зависимость давления насыщенного пара чистой воды от температуры,

ОВ – температурная зависимость давления насыщенного пара над льдом,

c_1, c_2, c_3 – кривые представляют давление насыщенного пара над растворами различных составов ($c_1 < c_2 < c_3$),

т. О – равновесие жидкости (H_2O) и льда.

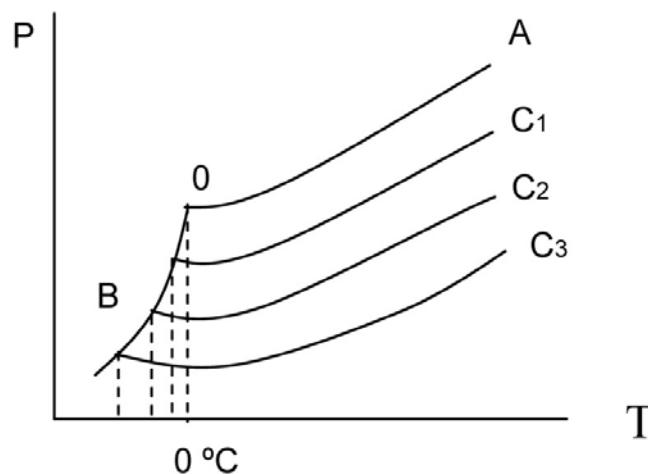


Рис. 4.13. Понижение температуры замерзания растворов

В 1882 г. Ф.-М. Рауль опытным путем установил, что в достаточно разбавленных растворах понижение температуры замерзания (ΔT_3) пропорционально понижению давления пара и, следовательно, пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_3 = K \cdot m,$$

где m – концентрация растворенного вещества, обычно выражается в молях на 1000 г растворителя (т. е. моляльность), K – коэффициент пропорциональности, является величиной постоянной, характеризующей природу растворителя. Он называется криоскопической постоянной (молекулярное понижение температуры замерзания).

Так, для воды $K_{\text{вода}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$; для бензола $K_{\text{бензол}} = 5,12 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

Для бесконечно разбавленных растворов:

$$K = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 \cdot L_{\text{пл}}},$$

T_3^0 – температура замерзания растворителя [К],

$L_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления растворителя [кал/г].

4.11. Температура кипения разбавленных растворов

Чистая жидкость или раствор кипят при той температуре, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Если рассматривать растворы нелетучего вещества в летучих растворителях, то температура кипения таких растворов всегда выше температуры кипения чистого растворителя при том же давлении.

Рассмотрим диаграмму (рис. 4.14):

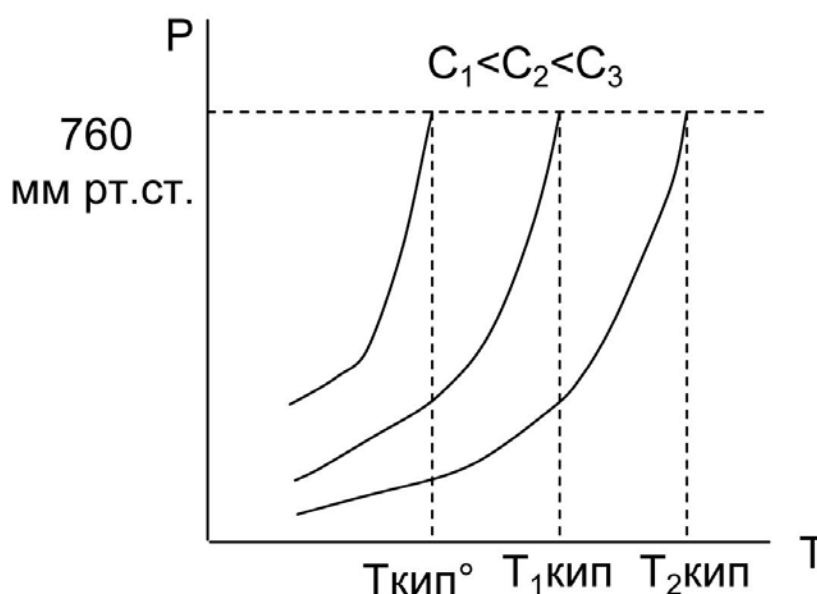


Рис. 4.14. Повышение температуры кипения раствора при атмосферном давлении

Пусть внешнее давление равно 760 мм рт. ст. Точки пересечения кривых давлений пара изобарой ($p = 760$ мм рт. ст.) будут температурами кипения жидкостей разного состава. Для растворов эти температуры являются более высокими, чем для чистого растворителя, и разность между ними будет тем большей, чем выше концентрация раствора.

Опытным путем установлено, что в достаточно разбавленных растворах повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = E \cdot m,$$

где m – моляльность раствора; E – коэффициент пропорциональности, называется эбулиоскопической постоянной или молекулярным повышением температуры кипения.

Для воды $E_{\text{вода}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$; для бензола $E_{\text{бензол}} = 2,64 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

Можно показать, что

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 \cdot L_{\text{исп}}},$$

где $T_{\text{кип}}^0$ – температура кипения чистого растворителя [К],
 $L_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения растворителя [кал/г].

4.12. Криоскопия и эбулиоскопия

Уравнениями, выражающими зависимость понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения, удобно пользоваться для определения молярной массы растворенного вещества. Для проведения опыта выбирают подходящий растворитель с известной криоскопической или эбулиоскопической постоянной. Далее приготавливают раствор не слишком большой концентрации (не более 0,5 М) и точно измеряют понижение $T_{\text{зам}}$ или повышение $T_{\text{кип}}$:

$$M = K \cdot \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_3},$$

где g – вес растворенного вещества; G – вес растворителя; M – молярная масса; K – криоскопическая постоянная.

Метод определения молярной массы по понижению точки замерзания называется криоскопией, а метод, основанный на измерении повышения $T_{\text{кип}}$, – эбулиоскопией.

Криоскопия используется чаще, так как легче точно измерить понижение температуры замерзания, чем повышение температуры кипения.

4.13. Осмос. Осмотическое давление

Осмос – самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (животного, растительного или искусственного происхождения).

Осмотическое давление определяется в осмометре, основной частью которого является полупроницаемая перегородка из материала, способного пропускать только молекулы растворителя, но не растворенного вещества.

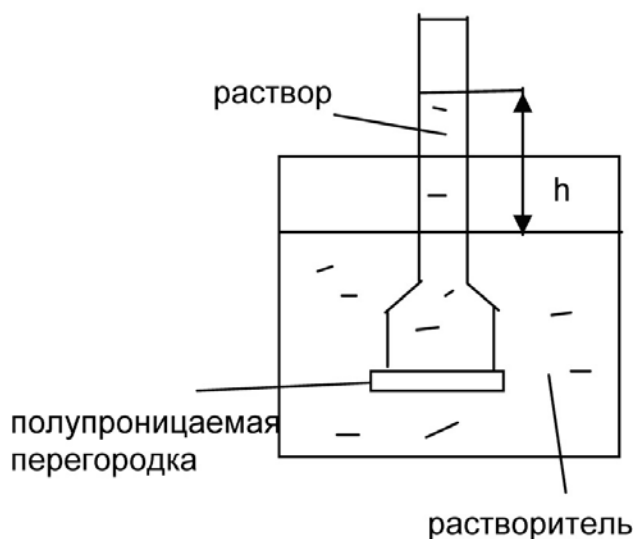


Рис. 4.15. Осмометр

В 1848 г. Ж.-А. Нолле впервые обнаружил это явление: переход воды в раствор сахара через бычий пузырь. По одну сторону перегородки находится ячейка с раствором, по другую – с чистым растворителем. Вследствие диффузии растворитель проникает через полупроницаемую перегородку в обе стороны, но сначала – быстрее – в ячейку с раствором. Растворитель будет подниматься по трубке, соединенной с внутренним сосудом. При некоторой высоте h столба раствора наступит равновесие и подъем жидкости в трубке прекратится. Давление, которое отвечает такому равновесию, называется осмотическим давлением.

Осмотическое давление (обозначается « π ») равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и может быть очень большим. Так, 6%-ный раствор сахара имеет осмотическое давление 0,6 атм.; морская вода – 28 атм., рассолы некоторых озер – 200 атм. Осмотическое давление крови высших животных 7,5 – 8 атм. Осмос играет важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов (движение соков в растениях, осмотическое давление обеспечивает упругость клетки – турбор).

В 1887 г. Я. Вант-Гофф пришел к выводу, что между состоянием вещества в очень сильно разбавленном растворе и газовым состоянием того же вещества имеется формальное количественное сходство, несмотря на то что характер движения молекул растворенного вещества в жидкости отличается от движения молекул газа.

В частности, Вант-Гофф показал, что:

1) при $T = \text{const}$ осмотическое давление прямо пропорционально концентрации растворенного вещества или обратно пропорционально молярному объему растворенного вещества (аналогия с законом Бойля);

2) при данной концентрации осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей-Люссака);

3) при одинаковой температуре и одинаковой концентрации разные вещества имеют одно и то же осмотическое давление (аналогия с законом Авогадро).

Таким образом, осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется закону для идеальных газов, и состояние этих растворов выражается уравнением Вант-Гоффа, которое по форме совпадает с уравнением Менделеева – Клапейрона ($pV = nRT$):

$$\pi = \frac{n}{V}RT = cRT,$$

где π – осмотическое давление раствора; n – число молей растворенного вещества; V – объем раствора; c – концентрация растворенного вещества; R – газовая постоянная.

Осмотическое давление равно тому газовому давлению, которым обладало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор.

В разбавленных растворах осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а определяется только его концентрацией. Если растворенное вещество в растворе диссоциирует, то уравнение Вант-Гоффа записывают

$$\pi = i c R T,$$

i – изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\pi_{\text{набл}}}{\pi_{\text{расчет}}}.$$

Изотонический коэффициент может быть вычислен и по другим свойствам разбавленных растворов (ΔT_z , $\Delta T_{\text{кип}}$). Для растворов слабых элементов i определяется по уравнению:

$$i = 1 + \alpha(v-1),$$

где α – степень диссоциации; v – число ионов, на которое диссоциирует молекула растворенного вещества.

Уравнение Вант-Гоффа используется в осмометрии для определения молярной массы различных неэлектролитов, в том числе высокомолекулярных соединений. В этом случае концентрация c в уравнении Вант-Гоффа заменяется на моляльность:

$$m_B = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G},$$

где g – вес растворенного вещества; G – вес растворителя, M – молярная масса растворенного вещества.

Получаем $\pi = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G} R T$, откуда

$$M = \frac{g \cdot 1000}{\pi \cdot G} R T.$$

4.14. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называются свойства, которые не зависят от природы растворенного вещества, а определяются моляльной концентрацией.

К ним относятся осмотическое давление, относительное понижение давления пара над раствором, понижение температуры за-

мерзания, повышение температуры кипения. Величины коллигативных свойств прямо пропорциональны друг другу. Каждое из этих свойств может быть использовано для определения молярной массы растворенного вещества. Чаще используется криоскопия.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте состав раствора «бензол – толуол», который при нормальном давлении кипит при температуре 90° С, а также состав образующегося пара (раствор считайте идеальным). Давления паров чистых бензола и толуола при 90° С равны 1021 и 407 мм рт. ст. соответственно.

Решение: Молярную долю бензола в растворе находим по закону Рауля при условии, что общее давление пара в момент кипения равно атмосферному:

$$760 = 407 + (1021 - 407) \cdot N_{1ж}, \text{ откуда } N_{1ж} = 0,575.$$

Молярная доля толуола в растворе равна $N_{2ж} = 1 - N_{1ж} = 0,425$.

Молярная доля бензола в паре равна

$$N_{1п} = \frac{P_1}{P} = \frac{N_{1ж} P_1^0}{P} = \frac{0,575 \cdot 1021}{760} = 0,772.$$

Соответственно, молярная доля толуола в паре равна $N_{2п} = 1 - N_{1п} = 0,228$.

Задача 2. Вычислите температуру замерзания, температуру кипения и осмотическое давление (при 298 К) раствора, содержащего 18 г глюкозы на 1 кг воды. Криоскопическая константа воды $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$, эбулиоскопическая $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

Решение. Определяем моляльную концентрацию раствора:

$$m_{\text{гл}} = \frac{g_{\text{гл}} \cdot 1000}{M_{\text{гл}} g_{\text{вод}}} = \frac{0,018 \cdot 1000}{180 \cdot 1} = 0,1 \text{ моль/кг}.$$

Определяем понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m_{\text{гл}} = 1,86 \cdot 0,05 = 0,18^\circ \text{С},$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m_{\text{гл}} = 0,52 \cdot 0,05 = 0,051^\circ \text{С}.$$

Таким образом, раствор замерзает при $-0,18^{\circ}\text{C}$, а кипит при $100,05^{\circ}\text{C}$. Для расчета осмотического давления примем, что молярная концентрация раствора равна его моляльной концентрации, т. е. $c = 0,1 \text{ моль/дм}^3 = 100 \text{ моль/м}^3$. При этом получаем:

$$\pi = cRT = 100 \cdot 8,314 \cdot 298 = 248000 \text{ Па} = 248 \text{ кПа}.$$

Задачи

1. Давления пара чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25°C равны 353 мм рт. ст. и 215 мм рт. ст. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в молярных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль CHCl_3 и 1 моль CCl_4 .

2. Рассчитайте состав раствора «этанол – метанол», который при нормальном давлении кипит при температуре $63,5^{\circ}\text{C}$, а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. При данной температуре давление пара этанола равно 533 кПа, а метанола 1059 кПа.

3. Давления пара чистых бензола и толуола при 60°C равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при 60°C раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

4. Константа Генри для N_2 в воде при 20°C равна $6,12 \cdot 10^7$ мм рт. ст. Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности) N_2 в воде при 20°C в условиях ее контакта с воздухом при нормальном давлении, считая объемную долю азота в воздухе равной 80%.

5. Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25°C равна $0,914 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен $17,4 \text{ см}^3/\text{моль}$.

6. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола $64,7^{\circ}\text{C}$, теплота испарения 262,8 кал/г. Температура кипения хлороформа $61,5^{\circ}\text{C}$, теплота испарения 59,0 кал/г. Рассчитайте эбулиоскопические

постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?

7. Рассчитайте понижение температуры замерзания и осмотическое давление физиологического раствора (0,9%-ный водный раствор NaCl), при условии, что кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия в растворе равна 0,9. Криоскопическая постоянная воды $1,86 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

8. Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при температуре на $0,350^\circ\text{C}$ ниже, чем чистый бензол. Определите, происходит ли диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Криоскопическая постоянная бензола $5,12 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

9. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25°C в паскалях и в миллиметрах столбика раствора. Примите плотность раствора равной $1,0 \text{ г/см}^3$.

10. При 288 К водный раствор янтарной кислоты, содержащий 12,1 г/л кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим 2,2 г/л кислоты. Какова концентрация эфирного раствора янтарной кислоты, который находится в равновесии с водным раствором, содержащим 4,84 г/л кислоты?

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. Математическое выражение закона Рауля:

А. $\pi = cRT$.

Б. $p_i = N_i p_{\text{общ}}$.

В. $pV = RT$.

Г. $p_i = N_i p_i^0$.

2. Математическое выражение закона Генри:

А. $c_A/c_B = k$.

Б. $c = k p$.

В. $\ln(S_0/S) = k c$.

Г. $p_{\text{общ}} = \sum p_i$.

3. Растворение газа в жидкости называют:

А. Экстракция.

Б. Адсорбция.

В. Абсорбция.

Г. Диффузия.

4. Эбулиоскопия основана на измерении:

- А. Понижения температуры замерзания.
- Б. Понижения температуры кипения.
- В. Повышения температуры замерзания.
- Г. Повышения температуры кипения.

5. Самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, называется:

- А. Диффузия.
- Б. Осмос.
- В. Растворение.
- Г. Электрофорез.

Выберите несколько правильных ответов

1. Свойства идеальных растворов:

- А. $\Delta V > 0$.
- Б. $\Delta H < 0$.
- В. $\Delta H = 0$.
- Г. $\Delta V < 0$.
- Д. $\Delta H > 0$.
- Е. $\Delta V = 0$.

2. Коллигативные свойства растворов:

- А. Зависят от природы растворенного вещества.
- Б. Определяются моляльной концентрацией растворенного вещества.
- В. Определяются молярной концентрацией растворенного вещества.
- Г. Не зависят от природы растворенного вещества.

3. Перегонка с водяным паром двух взаимно нерастворимых жидкостей характеризуется:

- А. Температура кипения выше 100°C .
- Б. $p_{\text{общ}} = p_A + p_B$.
- В. Температура кипения ниже 100°C .
- Г. $p_{\text{общ}}^0 = p_A^0 + p_B^0$.

4. При дистилляции азеотропной смеси можно:

- А. Получить азеотроп.
- Б. Получить два чистых компонента.
- В. Получить один чистый компонент.
- Г. Не получить ни одного чистого компонента.

5. Положительное отклонение реальных растворов от закона Рауля:

А. $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$.

Б. $F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$.

В. $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$.

Г. $\Delta H = 0$.

Д. $\Delta H < 0$.

Е. $\Delta H > 0$.

Установите соответствие

I. Метод определения молярной массы растворенного вещества:

Изменение температуры:

1. Эбулиоскопия.

А. Повышение температуры кипения.

2. Криоскопия.

Б. Повышение температуры замерзания

В. Понижение температуры кипения.

Г. Понижение температуры замерзания.

II. Отклонения реальных растворов от закона Рауля:

Параметры:

1. Положительные.

А. $\Delta V < 0$.

2. Отрицательные.

Б. $\Delta V > 0$.

В. $\Delta V = 0$.

Г. $\Delta H > 0$.

Д. $\Delta H < 0$.

Е. $\Delta H = 0$.

III. Законы

Математическое выражение:

1. Закон Генри.

А. $c_A/c_B = K$.

2. Закон Нернста.

Б. $p_i = N_i p_{\text{общ}}$.

3. Закон Рауля.

В. $c = k \cdot p$.

Г. $\pi = cRT$.

Д. $p_i = N_i p_i^0$.

Е. $pV = RT$.

IV. Концентрация:

Изменение параметра:

Увеличение концентрации растворенного вещества

А. Повышение давления пара.

Б. Повышение температуры замерзания.

В. Повышение температуры кипения.

Г. Понижение давления пара.

Д. Понижение температуры замерзания.

Е. Понижение температуры кипения.

V. Законы:

1. Первый закон Коновалова.
2. Закон Рауля.
3. Закон Нернста.

Формулировки:

- А.** При постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе прямо пропорциональна давлению газа над раствором.
- Б.** Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче летучим компонентом.
- В.** Парциальное давление паров компонентов над раствором равно произведению мольной доли этого компонента в растворе и давления этого компонента в чистом виде.
- Г.** Точки максимума и минимума на кривой общего давления отвечают такому составу, при котором состав пара и равновесной с ним жидкости одинаков.
- Д.** Отношение концентрации третьего компонента в двух равновесных жидких фазах при постоянной температуре есть величина постоянная.

Вопросы для собеседования

1. Закон Рауля. Идеальные растворы.
2. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля и их причины.
3. Законы Коновалова. Азеотропные смеси.
4. Виды диаграмм «состав – температура кипения» и «состав – давление».
5. Диаграммы «состав – температура кипения». Дистилляция и ректификация.
6. Смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей. Давление насыщенного пара и температуры кипения таких смесей. Перегонка с водяным паром.
7. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.
8. Осмос. Осмотическое давление.
9. Закон распределения Нернста. Процессы экстракции.
10. Температура замерзания разбавленных растворов.
11. Температура кипения разбавленных растворов.
12. Криоскопия и эбулиоскопия. Коллигативные свойства растворов.

5. Электрохимия

Электрохимия изучает законы взаимодействия и взаимосвязи химических и электрохимических явлений, включает два раздела: 1) растворы электролитов, 2) электродные процессы и электродвижущие силы.

5.1. Растворы электролитов

В первом разделе мы познакомимся со свойствами слабых и сильных электролитов и процессами, происходящими в них при пропускании электрического тока.

5.1.1. Проводники электрического тока

Проводники электрического тока делятся на два типа: проводники первого рода, или электронные проводники; проводники второго рода, или ионные проводники. Проводники первого и второго рода отличаются как по механизму электропроводности, так и по электропроводящим свойствам. В проводниках первого рода перенос электричества обусловлен движением электронов; в проводниках второго рода – движением ионов под действием внешнего электрического поля. К проводникам первого рода относятся металлы и их сплавы в твердом и расплавленном состояниях; к проводникам второго рода – водные растворы кислот, щелочей, солей; растворы этих веществ в растворителях с электропроводящими свойствами; расплавленные соли и щелочи. Электропроводность проводников первого рода на несколько порядков выше, чем проводников второго рода. При повышении температуры электропроводность проводников первого рода уменьшается, а второго рода увеличивается. Кроме проводников первого и второго рода, имеются смешанные проводники (растворы щелочных металлов в жидком аммиаке): перенос электричества в них осуществляется движением ионов и электронов.

Электролиты – это химические соединения, растворы которых обладают ионной проводимостью, т. е. являются проводниками второго рода.

5.1.2. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в растворах электролитов истинная концентрация частиц не соответствует молярной концентрации, вследствие чего растворы электролитов не подчиняются законам Ф.-М. Рауля, Я. Вант-Гоффа и другим. Причина подобных отклонений объясняется теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887 г.).

1. Основная идея теории С. Аррениуса заключается в том, что в растворителях с высокой диэлектрической постоянной электролиты самопроизвольно распадаются на противоположно заряженные ионы (процесс электролитической диссоциации).

2. Электролиты диссоциируют не полностью, а частично. При этом в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:



Для электролитов константа равновесия называется константой диссоциации, которую можно выразить через концентрации и активности:

$K_d = [A^-][B^+]/[BA]$ – условная константа диссоциации,

$K_{da} = a_A^- \cdot a_B^+ / a_{BA}$ – термодинамическая константа диссоциации.

Аррениус ввел понятие **степени диссоциации** (α), которая равна отношению числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул.

Если общая концентрация равна c , а степень диссоциации α , то равновесные концентрации равны: $c_A^- = c_B^+ = c \cdot \alpha$; $c_{BA} = c(1 - \alpha)$. Тогда константа диссоциации выражается соотношением: $K_d = (c \cdot \alpha) \cdot (c \cdot \alpha) / c \cdot (1 - \alpha)$, или

$$K_d = c\alpha^2 / (1 - \alpha).$$

Эта формула является аналитическим выражением **закона разведения Оствальда**, согласно которому константа диссоциации при постоянной температуре не зависит от концентрации раствора. Для слабых электролитов степень диссоциации настолько мала, что ею можно пренебречь, следовательно: $K_d = c\alpha^2$.

Для растворов электролитов величина осмотического давления, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения (коллигативные свойства) определяются суммарной концентрацией частиц (ионов и недиссоциированных молекул). В 1886 г. Я. Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента i . Для растворов электролитов:

$$\pi = i c R T, \pi_{\text{расч}} = c R T;$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = i K m, \Delta T_{\text{зам.расч.}} = K m;$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i E m, \Delta T_{\text{кип.расч.}} = E m.$$

откуда $i = \pi_{\text{набл.}} / \pi_{\text{расч.}} = \Delta T_{\text{зам.набл.}} / \Delta T_{\text{зам.расч.}} = \Delta T_{\text{кип.}} / \Delta T_{\text{кип.расч.}}$.

Изотонический коэффициент $i > 1$, например $i \approx 2$ (NaCl), $i \approx 3$ (CaCl₂).

С. Аррениус занимался изучением электропроводности растворов и установил, что раствор тех веществ, у которых $i > 1$, обладает электропроводностью, причем чем больше i , тем больше электропроводность. Аррениус показал, что степень диссоциации электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Если до диссоциации в растворе находилось N молекул электролита и степень диссоциации его равна α , то число диссоциированных молекул равно $\alpha \cdot N$, а число недиссоциированных молекул будет $N - \alpha \cdot N = N(1 - \alpha)$. В общем случае каждая молекула растворенного вещества диссоциирует на v ионов, следовательно, число всех частиц (молекул и ионов) будет:

$$N(1 - \alpha) + v \cdot \alpha \cdot N = N[1 + \alpha(v - 1)],$$

где v – число ионов, на которое диссоциирует молекула растворенного вещества.

Осмотическое давление пропорционально числу частиц, т. е. наблюдаемое осмотическое давление ($\pi_{\text{набл.}}$) пропорционально $N[1 + \alpha(v - 1)]$, а расчетное ($\pi_{\text{расч.}}$) пропорционально N . Отсюда:

$$i = \pi_{\text{набл.}} / \pi_{\text{расч.}} = (N[1 + \alpha(v - 1)]) / N = 1 + \alpha(v - 1),$$

$$\alpha = (i - 1) / (v - 1).$$

Степень диссоциации может принимать различные значения, она увеличивается по мере уменьшения концентрации и стано-

вится равной единице в бесконечно разбавленном растворе, т. е. $\alpha \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$.

По Аррениусу, в зависимости от величины α электролиты делятся на слабые и сильные. Это деление условно. К сильным электролитам относятся вещества, молекулы которых полностью диссоциируют на ионы не только в разбавленном, но и в концентрированном растворе (сильные кислоты, сильные основания и большая часть солей). Слабыми называются электролиты, у которых в растворе диссоциирует только часть молекул (слабые кислоты, слабые основания и некоторые соли – HgCl_2 , HgCN , большинство органических кислот, фенолы, из неорганических – H_2CO_3 , HCN). Степень диссоциации не является характеристикой. Сильные и слабые электролиты различаются качественно.

3. Третье положение не было сформулировано Аррениусом, но вытекает из его работ. Теория электролитической диссоциации Аррениуса недостаточно объясняла многие свойства растворов электролитов, особенно растворов тех веществ, которые имеют ионное строение в твердом состоянии (например, галогениды щелочных металлов).

Не учитывалось также, что находящиеся в растворе ионы могут взаимодействовать с образованием сложных ассоциатов. Из работ Аррениуса вытекало, что между ионами отсутствуют силы взаимодействия (силы притяжения противоположно заряженных ионов), т. е. ионы ведут себя как молекулы идеальных газов – находятся в беспорядочном, хаотическом движении. Электропроводность растворов электролитов определяется тремя факторами: 1) концентрацией ионов; 2) скоростью их движения; 3) температурой. Из теории электролитической диссоциации Аррениуса следует, что скорость движения ионов является величиной постоянной, независимо от концентрации ($W_+ + W_- = \text{const}$). Согласно теории электролитической диссоциации растворы электролита представляют собой механическую смесь, состоящую из заряженных ионов, недиссоциированных молекул и молекул растворителя. Таким образом, не объясняется основная сущность электролитической диссоциации.

5.1.3. Причины и механизм электролитической диссоциации

Д. И. Менделеев утверждал: «Главный порок теории электролитической диссоциации – игнорирование взаимодействия ионов с полярными молекулами растворителя». Существенный вклад в развития этой теории внес И. А. Каблуков. Он пришел к заключению, что в растворах должны присутствовать не свободные ионы, а ионы с сольватной оболочкой из молекул растворителя, которые называются сольватами (гидраты – при взаимодействии с водой).

Первой стадией является образование продукта взаимодействия растворенного вещества и растворителя – процесс сольватации (в водных растворах – процесс гидратации). Многие вещества, например неорганические соли (KCl, NaCl и т. д.), в твердом состоянии имеют природное ионное строение, и кристалл в целом можно рассматривать как одну молекулу. Такие вещества называются ионофорами. В результате сольватации в молекуле электролита происходит перераспределение плотности электронов, что приводит к разъединению ионов, а не распад молекулы с образованием ионов. Далее частица, содержащая ионную связь, диссоциирует. Ионы переходят в раствор в виде гидратированных ионов (гидратов).

Закон Кулона. Сила электрического притяжения между катионами и анионами в кристаллической решетке электролита обратно пропорциональна диэлектрической постоянной ϵ вещества (растворителя).

$$F = e_1 \cdot e_2 / r^2 \epsilon,$$

где e_1 , e_2 – величины зарядов ионов, r – равновесное расстояние между ионами.

Так как различные растворители имеют разные диэлектрические постоянные, то можно говорить о различной диссоциирующей силе растворителей.

Правило Каблукова – Томпсона: величина диссоциирующей силы растворителя прямо пропорциональна его диэлектрической постоянной.

Поэтому в растворителях с большей ϵ (вода, жидкий HF, формамид и др.) электролиты легко распадаются на ионы. По ве-

личине диэлектрической постоянной различают растворители низкой ($\epsilon > 12$), средней ($\epsilon = 12-40$) и высокой ($\epsilon > 40$) диэлектрической проницаемости. Механизм электролитической диссоциации можно упрощенно представить следующим образом: каждый из ионов, находящихся на поверхности кристалла электролита, создает вокруг себя электростатическое поле. Полярные молекулы растворителя, попадая в среду действия этого поля, ориентируются, образуя вокруг иона сольватную оболочку. В результате межионная связь в кристалле ослабляется в ϵ раз по сравнению с взаимодействием зарядов в пустоте. Тепловое движение молекул растворителя способствует отрыву сольватированных ионов друг от друга, т. е. происходит растворение с диссоциацией. Именно сольватация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы.

Диссоциация электролита в растворе зависит не только от величины диэлектрической постоянной среды, но и от природы химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Сольватация происходит за счет ион-дипольного взаимодействия. Большую роль при этом играет образование донорно-акцепторных и водородных связей. Особое значение имеет участие в процессе протона. В связи с этим различают протонные и апротонные растворители. К первым относятся вода, спирты; ко вторым – бензол, толуол, четыреххлористый углерод.

В зависимости от расстояния, на котором действуют силы, различают ближнюю (первичную) и дальнюю (вторичную) сольватацию. Ближняя сольватация состоит в образовании сольватного комплекса, в котором молекулы растворителя прочно связаны с ионом и перемещаются вместе с ним (сольватная оболочка). Дальняя сольватация характеризуется электростатическим взаимодействием образовавшегося сольватного комплекса с молекулами растворителя. Таким образом, процесс сольватации приводит к изменению свойств не только ионов, но и растворителя.

Состав сольватного комплекса зависит от природы иона, от его заряда, концентрации раствора, природы растворителя (диэлектрическая проницаемость) и химических свойств растворителя (способность отдавать или принимать протон).

5.1.4. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода является типичным примером слабого электролита. Часто ее рассматривают как вещество, не диссоциирующее на ионы; однако в действительности вода в очень малой степени диссоциирует:



Водородные ионы H^+ образуют в воде ионы гидроксония H_3O^+ , но для простоты будем говорить о водородном ионе H^+ , что не отразится на выводах:



Для этого процесса: $K_{\text{Да}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{вода}}$. Для разбавленных растворов или для чистой воды активности могут быть заменены концентрациями:

$$K_{\text{Д}} = (c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}) / c_{\text{вода}}.$$

При диссоциации воды равновесие очень сильно смещено в сторону недиссоциированной воды. Так как степень диссоциации воды мала, то активность (или концентрацию) можно считать постоянной, тогда выражение $K_{\text{Да}} \cdot a_{\text{вода}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ называется ионным произведением воды (K_{V}):

$$K_{\text{V}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

При 25°C ионное произведение воды $K_{\text{V}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = (K_{\text{V}})^{1/2} = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Следовательно, степень диссоциации воды:

$$\alpha = 10^{-7} : (1000 \cdot d) / 18 = 18 \cdot 10^{-7} / 1000 \cdot d = 10^{-7} / 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-9},$$

т. е. величина ничтожно малая.

Кислотные и щелочные свойства растворов характеризуются активностями a_{H^+} и a_{OH^-} соответственно. Поскольку эти величины взаимосвязаны, то для характеристики кислотности и щелочности раствора используется активность водородных ионов. В кислых средах активность катионов водорода больше, чем в чистой воде, в щелочных – меньше. Обычно пользуются не самой величиной a_{H^+} , а так называемым водородным показателем. Понятие о водо-

родном показателе введено С.-П. Зеренсеном (1909 г.), который под водородным показателем понимал отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $pH = -\lg[H^+]$.

В настоящее время **водородным показателем** называется величина, характеризующая активность водородных ионов и численно равная отрицательному десятичному логарифму этой активности:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg c_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}.$$

Для разбавленных растворов $\gamma_{H^+} = 1$, поэтому для расчета pH таких растворов можно пользоваться концентрациями: $pH = -\lg c_{H^+}$. Надо помнить, что pH является логарифмической функцией концентрации ионов водорода и изменение pH на единицу соответствует десятикратному изменению концентрации ионов водорода. В кислой среде $pH < 7$; $pH = 7$ (нейтральная среда); $pH > 7$ (щелочная среда). С увеличением температуры pH уменьшается.

Водородный показатель изменяется в пределах от -1 до 19 . Величины pH ниже нуля (отрицательная величина) и выше 14 возможны для растворов, более концентрированных, чем $1M$ раствор сильной кислоты и сильного основания. Однако наиболее часто встречающиеся значения pH лежат в пределах от 0 до 14 . В настоящее время трудно найти отрасль науки или производства, в которой не использовались бы величины pH. Величина pH характеризует процессы жизнедеятельности животных и растений, кислотность почв. Величиной pH пользуются в гидрохимии и гидрологии.

5.1.5. Буферные растворы

На практике нередко возникает необходимость иметь раствор с устойчивым водородным показателем, не изменяющимся сильно от тех или других воздействий.

Буферные растворы – растворы с устойчивой концентрацией водородных ионов, т. е. с постоянным значением pH, которое почти не изменяется при разбавлении и очень мало изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

К буферным растворам относятся:

1) растворы, образованные слабым основанием и солью этого основания с сильной кислотой. Например, аммиачный буфер: NH_4OH и NH_4Cl ;

2) растворы, образованные слабой кислотой и солью этой кислоты с сильным основанием (пример – ацетатный буфер: CH_3COOH и CH_3COONa).

Рассмотрим для примера раствор, содержащий слабую кислоту и ее соль:



$$K_{\text{д}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}}, \text{откуда}$$

$$a_{\text{H}^+} = K_{\text{д}} \cdot a_{\text{HA}} / a_{\text{A}^-}.$$

Присутствие соли, которая диссоциирует в сильной степени, настолько увеличивает концентрацию анионов (A^-), что диссоциация самой кислоты подавляется практически почти полностью (действует правило Ле-Шателье). Поэтому в вышестоящем выражении активность недиссоциированных молекул кислоты можно заменить общей концентрацией кислоты в растворе:

$$a_{\text{H}^+} = K_{\text{д}} \cdot [\text{кислота}] / [\text{соль}].$$

Логарифмируем данное выражение:

$$\lg a_{\text{H}^+} = \lg K_{\text{д}} + \lg [\text{кислота}] / [\text{соль}]$$

или

$$-\lg a_{\text{H}^+} = -\lg K_{\text{д}} + \lg [\text{соль}] / [\text{кислота}],$$

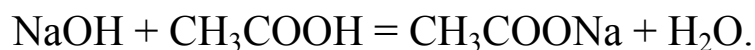
где $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, $\text{pK} = -\lg K_{\text{д}}$.

Получаем:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg [\text{соль}] / [\text{кислота}].$$

Из этого соотношения видно, что водородный показатель зависит главным образом от отношения концентраций соли и кислоты. При разбавлении это отношение не изменяется. При добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи pH буферного раствора меняется незначительно. Это связано с тем,

что добавленная кислота или щелочь реагируют соответственно с солью или кислотой буферной смеси:



Соотношение между количеством кислоты и соли в растворе изменится, но это приводит к незначительному изменению pH по сравнению с небуферным раствором. Количественной мерой буферного действия является буферная емкость.

Буферная емкость определяется количеством г-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, добавление которых к одному литру буферного раствора вызывает изменение pH буферного раствора на единицу.

Буферные растворы играют важную роль во многих технологических процессах. Они используются, например, при нанесении защитных покрытий, в производстве красителей, фотоматериалов и кожи. Кроме того, буферные растворы широко используются в химическом анализе и для калибровки pH-метров.

Таблица 1

***Значения pH для некоторых биологических систем
и других растворов***

<i>Система (раствор)</i>	<i>pH</i>
Желудочный сок	1,6–1,8
Апельсиновый сок	2,6–4,4
Столовый уксус	3,0
Томатный сок	4,3
Моча	4,8–7,5
Слюна	6,35–6,85
Молоко	6,6–6,9
Кровь человека	7,35–7,45
Слезы	7,4
Белок куриного яйца	8,0
Морская вода	8,0

Многие биологические и другие системы зависят от содержащихся в них буферных растворов, которые поддерживают по-

стоянство рН. Нормальные значения рН для некоторых из таких систем указаны в таблице. Например, рН крови в организме человека поддерживается в пределах от 7,35 до 7,45, несмотря на то что содержание диоксида углерода и, следовательно, угольной кислоты в крови может варьировать в широких пределах. Содержащийся в крови буфер представляет собой смесь фосфата, гидрокарбоната и белков. Наличие белкового буфера в составе слез поддерживает их рН приблизительно равным 7,4. В бактериологических исследованиях для поддержания постоянства рН культурных сред, используемых с целью выращивания бактерий, тоже приходится применять буферные растворы.

5.1.6. Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты качественно отличаются от слабых электролитов.

1. Изучение свойств сильных электролитов показало, что сильные электролиты не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации полностью диссоциируют на ионы, т. е. $\alpha=1$ (пастулировали П. Дебай, Е. Гюккель, Г. Льюис, 1923 г.). На это указывают: а) отсутствие в спектрах комбинационного рассеяния света полос, отвечающих недиссоциированным молекулам; б) строгое выполнение закона постоянства теплот нейтрализации.

В сильных электролитах, вследствие полной диссоциации, увеличивается число частиц в единице объема и уменьшается расстояние между ионами. Это приводит к притяжению противоположно заряженных ионов. В растворах сильных электролитов каждый ион окружен своей ионной атмосферой. Наличие ионных атмосфер сказывается на ряде свойств сильных электролитов: снижается скорость движения ионов, что, в свою очередь, приводит к понижению электропроводности. В концентрированных растворах сильных электролитов между заряженными ионами возникает взаимодействие не только электрического, но и химического порядка. Вследствие этого образуются ионные ассоциаты (двойники), которые имеют общую сольватную (гидратую) оболочку и передвигаются как одно целое. Но ассоциат не является молекулой, поэтому $\alpha=1$.

Ионные двойники могут ассоциировать со свободными ионами, образуя заряженные ассоциаты (тройки).

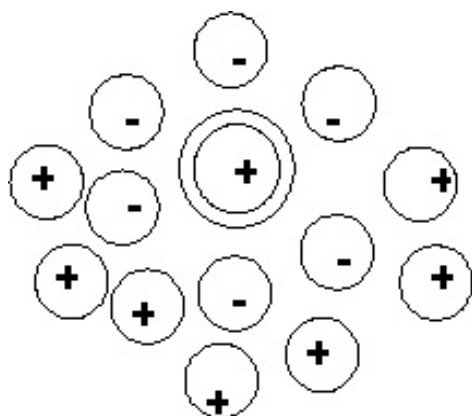


Рис. 5.1. Модель ионной атмосферы по Дебаю – Гюккелю

2. В теории сильных электролитов учитывается взаимодействие каждого иона со всеми остальными окружающими его ионами одного и другого знака. Образование ионных атмосфер и есть принципиальное отличие сильных электролитов (рис. 5.1).

Ионная атмосфера – это сфера, в которой каждый ион преимущественно окружен ионами противоположного знака.

Ионные атмосферы перекрываются, так что центральный ион одной ионной атмосферы входит в состав ионной атмосферы другого центрального иона. В ионной атмосфере нет фиксированных положений иона, как это имеет место в ионных кристаллах, поэтому ионы непрерывно обмениваются местами друг с другом. Понятие ионной атмосферы носит статистический характер.

Сравним теории Аррениуса и Дебая – Гюккеля. Электропроводность растворов электролитов определяется двумя факторами: 1) концентрацией ионов, 2) скоростью их движения. Из теории электрохимической диссоциации Аррениуса (для слабых электролитов) следует, что скорость движения ионов является величиной постоянной, не зависящей от концентрации ($W = \text{const}$). Но степень диссоциации не является постоянной величиной ($\alpha \neq \text{const}$), она уменьшается с ростом концентрации, что приводит к уменьшению электропроводности. По теории Дебая – Гюккеля (для сильных электролитов), скорость зависит от концентрации ($W \neq \text{const}$): с ростом концентрации уменьшается скорость движения ионов, что приводит к уменьшению электропроводности. При этом степень диссоциации – постоянная величина ($\alpha = 1$).

Рассмотрим электропроводность сильных электролитов. Изменение подвижности ионов с концентрацией обусловлено двумя

эффектами (рис. 5.2): электрофоретический (катофоретический) и релаксационный (эффект асимметрии).

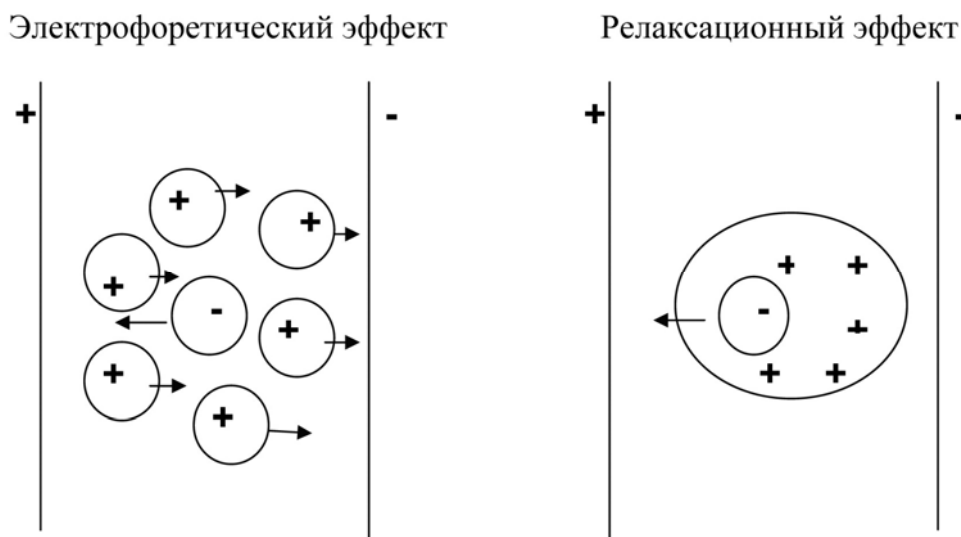


Рис. 5.2. Торможение движения рассматриваемого иона

В растворе все ионы движутся хаотично (если нет тока), при наложении внешнего электрического поля получаем преимущественное направление движения. Величина преимущественного движения ионов к соответствующему электроду называется **скоростью движения ионов**.

Электрофоретический эффект заключается в том, что под действием электрического поля ионы, составляющие ионную атмосферу, сами перемещаются в противоположную сторону вместе с сольватирующими их молекулами растворителя, что создает дополнительное торможение передвигению рассматриваемого иона.

Релаксационный эффект – это нарушение симметрии ионной атмосферы при движении иона. Ион частично выходит из своего окружения, но оно воссоздается в новом положении иона. Скорость, с которой происходит восстановление ионной атмосферы в новом месте, называется **временем релаксации**. Ионная атмосфера воссоздается не мгновенно. Следовательно, при движении иона сзади него в каждый данный момент концентрация ионов, несущих противоположный заряд, несколько выше, чем впереди него. Такая асимметрия ионной атмосферы тормозит движение иона.

Теория сильных электролитов позволяет количественно учесть эти эффекты. Реальность ионных атмосфер доказана эффектами Вина и Дебая. Эффект Вина доказывает существование

электрофоретического эффекта. Если приложить к электролиту большую разность потенциалов (~ 100 тыс. В/см), то электропроводность повышается, так как при больших напряжениях на ионы действуют силы, которые достаточны для разрушения ионной атмосферы, поэтому ионы движутся как бы свободно.

Эффект Дебая (доказательство релаксационного эффекта): если наложить переменное поле высокой частотой, то время одного колебания становится меньше времени релаксации и ионная атмосфера не успевает измениться при колебаниях иона, поэтому не происходит нарушение ее симметричности и торможение ионов падает. Это приводит к увеличению электропроводности.

5.1.7. Понятие об активностях и коэффициентах активности в теории сильных электролитов

В растворах неэлектролитов между молекулами в основном действуют силы Ван-дер-Ваальса, которые малы и быстро убывают с увеличением расстояния (обратно пропорционально шестой степени). В растворах электролитов силы взаимодействия убывают, по закону Кулона, обратно пропорционально квадрату расстояния. Поэтому они больше и отклонения от идеальных растворов наблюдаются при гораздо меньших концентрациях, чем для растворов неэлектролитов. Таким образом, в термодинамических уравнениях для растворов электролитов уже при малых концентрациях надо пользоваться не концентрациями, а активностями. В растворе сильного электролита молекула полностью диссоциирует на ионы, и говорят об активностях ионов.

Энергетическое состояние вещества в растворе сильного электролита описывается уравнением (для реальной системы):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a_{\pm},$$

где a_{\pm} – средняя активность раствора электролита, $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c$;

μ_0 – стандартный химический потенциал (при активности $a_i=1$).

Активности отличаются от концентраций только тем, что в них учитываются силы взаимодействия, существующие в растворах и не зависящие от природы растворенных частиц и их концентрации. Потому активность представляют как произведение концентрации на некоторый переменный фактор, называемый коэффициентом активности:

$$a_c = \gamma_c \cdot c; a_m = \gamma_m \cdot m; a_N = \gamma_N \cdot N,$$

где γ_c – молярный, γ_m – моляльный, γ_N – рациональный коэффициенты активности.

Коэффициент активности включает в себя поправку на силы взаимодействия. Вычислить активность определенного вида ионов, а следовательно, и его коэффициент активности из опытных данных невозможно, т.к. уравнения, которые можно было бы использовать для нахождения активностей, содержат не активность какого-либо одного вида ионов, а произведение активностей всех ионов данного электролита. Поэтому ввели понятие о средней активности как среднем геометрическом из активностей ионов, составляющих данный электролит.

Для электролита, распадающегося на ν_+ положительных и ν_- отрицательных ионов, средняя активность будет равна:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu},$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Для бинарного электролита (NaCl): $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$.

По аналогии для среднего коэффициента активности: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$.

Для бинарного электролита (NaCl): $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$.

При бесконечно большом разбавлении силы взаимодействия между частицами растворенного вещества становятся бесконечно малыми. В этих условиях активность ионов совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен единице независимо от способа его выражения. Так как коэффициенты активности характеризуют силы взаимодействия в условиях равновесия, для их расчета следует пользоваться результатами измерений, проведенных в растворах, находящихся в состоянии равновесия. Этому условию отвечают данные по определению величин осмотического давления, температур кипения и замерзания, давления насыщенного пара и т. п.

5.1.8. Ионная сила растворов

Изучение зависимости величин коэффициента активности, а также активностей от состава раствора привело Г. Льюиса и его

сотрудников к установлению ряда важных эмпирических закономерностей и правил:

1) в области низких концентраций средние коэффициенты активности электролита определяются валентностью образующихся ионов и не зависят от других свойств (например, в этих условиях средние коэффициенты активности KBr , $NaNO_3$ и HCl одинаковы);

2) средние коэффициенты активности для очень разбавленных растворов зависят от общей концентрации всех присутствующих электролитов и от их валентностей, но не от химической природы электролитов.

В связи с этим Г. Льюис и П. Рендэлл ввели понятие **«ионной силы» растворов** (J), которая определяется как полусумма произведений концентраций ионов на квадрат зарядов:

$$J = 1/2 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2.$$

Было установлено также, что в разбавленных растворах сильных электролитов логарифм среднего коэффициента активности электролита линейно зависит от квадратного корня из ионной силы:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h J^{1/2}.$$

Это уравнение выражает **правило ионной силы**: средний коэффициент активности любых электролитов в растворах с одинаковой ионной силой одинаков (справедливо для разбавленных растворов при $J = 0,02 \div 0,05$).

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов, развитая П. Дебаем и Е. Гюккелем, позволяла теоретически вычислить средний коэффициент активности, молярную электропроводность сильных электролитов, а также теоретически обосновать правило ионной силы. При этом был сделан ряд предположений, справедливых для предельно разбавленных растворов:

1) единственной причиной, вызывающей отклонение свойств раствора электролита от идеального раствора, являются электростатические взаимодействия между ионами;

2) размер ионов не учитывался, т. е. рассматривали их как безразмерные точечные заряды;

3) электростатическое взаимодействие между ионами рассматривалось как взаимодействие между ионами и ионной атмосферой.

Для сильно разбавленных растворов электролитов:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot z_1 \cdot z_2 J^{1/2},$$

где A – константа, определяемая температурой и диэлектрической проницаемостью среды; z_1, z_2 – заряды ионов.

Для разбавленного водного раствора $\epsilon=78,3$ и $A=0,509$. Это уравнение применимо к сильно разбавленным растворам (не выше 0,01–0,05М) электролитов и называется **предельным законом Дебая и Гюккеля**. При выводе этого уравнения вместо реального центрального иона рассматривался точечный заряд.

Если учесть размер центрального иона, то получится более точное уравнение (выведено Дебаем и Гюккелем и справедливо для концентраций $c=0,1 \div 0,5\text{М}$):

$$\lg \gamma_{\pm} = -(A \cdot z_1 \cdot z_2 J^{1/2}) / (1 + aB J^{1/2}),$$

где a – средний эффективный диаметр ионов, находится из опыта;

B – теоретический коэффициент ($B=0,33 \cdot 10^8$ – для водных растворов при 25°C).

Для более концентрированных растворов используют уравнение:

$$\lg \gamma_{\pm} = -[(A \cdot z_1 \cdot z_2 J^{1/2}) / (1 + aB J^{1/2})] + cJ,$$

где c – коэффициент, определяемый экспериментально, учитывает поляризацию дипольных молекул растворителя и гидратные оболочки ионов.

5.1.9. Скорость движения ионов

В отсутствие внешнего электрического поля ионы в растворе колеблются или движутся поступательно беспорядочно, т. к. все направления перемещения равновероятны. При наложении внешнего поля беспорядочность этого движения в основном сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным – это движение к соответствующему электроду.

Величина преимущественного движения иона к соответствующему электроду при наложении внешнего поля называется **скоростью движения ионов** W [см/с].

Скорость движения ионов зависит от напряженности электрического поля, т. е. от градиента потенциала, который определяется отношением (E/l) , где E – разность потенциалов между электродами [В], l – расстояние между ними (см). В стандартных условиях градиент потенциала равен 1 В/см.

Скорости движения ионов, отнесенные к единице градиента потенциала, называются **абсолютными скоростями движения ионов**. Обозначают их W_+ и W_- . Размерность абсолютной скорости – см/с : В/см = [см²/В·с].

Абсолютные скорости движения невелики и колеблются в интервале 0,0004÷0,0008 см²/В·с. Исключение составляют абсолютные скорости движения ионов водорода (гидроксония) и гидроксила (на порядок выше):

$$W_{H^+} = 0,00362 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}; W_{OH^-} = 0,00205 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}.$$

5.1.10. Числа переноса

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютная скорость движения анионов и катионов в данном растворе неодинакова, то большую долю тока всегда переносят более быстрые ионы.

Числа переноса показывают, какая доля электричества переносится ионами данного вида. Обозначение: t_+ – число переноса катиона, t_- – число переноса аниона. Они определяются соотношением:

$$t_+ = W_+/(W_+ + W_-), t_- = W_-/(W_+ + W_-), \text{ при этом } t_+ + t_- = 1.$$

Различие в скоростях движения катионов и анионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не влечет за собой нарушения электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у катода и анода. Числа переноса определяются по изменению концентрации электролита в катодном и анодном пространствах:

$$t_+ = c_{\text{анод}}/(c_{\text{ан.}} + c_{\text{кат.}}), t_- = c_{\text{кат.}}/(c_{\text{ан.}} + c_{\text{кат.}}).$$

5.1.11. Электропроводность растворов электролитов

Электропроводностью (L) называют способность растворов электролитов проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электропроводность есть величина, обратная электрическому сопротивлению:

$$L = 1/R \text{ [Ом}^{-1} = \text{См]}.$$

Единицей электропроводности является сименс (См).

Для определения электропроводности может использоваться кондуктометрическая ячейка – стеклянный сосуд без дна с двумя электродами известной площади (S), прочно укрепленными на фиксированном расстоянии друг от друга (l). Электроды выполнены из платиновой черни. Ячейку погружают в раствор электролита. Сопротивление кондуктометрической ячейки измеряют при помощи специального устройства – мостика Уитстона (рис. 5.3). Скользящий контакт перемещается по проволочному сопротивлению до тех пор, пока осциллограф не зарегистрирует минимальный сигнал. В этом положении контакта (точка X) сопротивление ячейки определяется соотношением: $R_{\text{я}} = BX \cdot R_p / AX$, где R_p – сопротивление реостата.

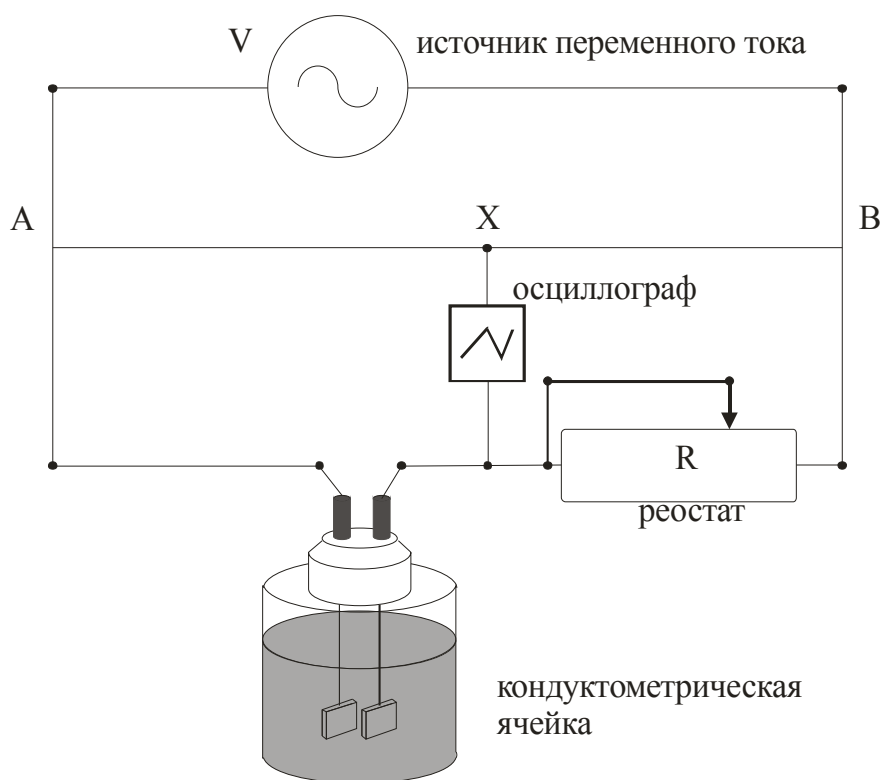


Рис. 5.3. Мостик Уитстона

После того как найдено сопротивление ячейки, можно вычислить электропроводность раствора. Отношение (l/S) представляет собой постоянную величину, характерную для данной ячейки. Она называется постоянной, или константой, ячейки (сосуда). Постоянная сосуда (K) является очень важной характеристикой ячейки. Она зависит от площади электродов, расстояния между ними, от формы сосуда и объема раствора, проводящего ток. Вследствие того, что в переносе электричества участвует заметно больший объем раствора, чем тот, который заключен между электродами, уровень жидкости, которая заливается в сосуд для измерения электропроводности, должен превышать край электродов примерно на два расстояния между электродами.

Постоянную сосуда находят экспериментально по электрической проводимости стандартных растворов с хорошо известными значениями удельной электропроводности (χ) в широкой области температур и концентраций. Обычно в качестве стандартных растворов используют водные растворы хлорида калия. Для определения константы сосуда измеряют сопротивление 0,02 М раствора KCl. Удельная электропроводность KCl приведена в таблице 2.

Таблица 2

***Удельная электропроводность 0,02 М раствора KCl
при различных температурах***

<i>Температура, °C</i>	<i>χ, См·см⁻¹</i>	<i>Температура, °C</i>	<i>χ, См·см⁻¹</i>
0	0,001521	20	0,002606
10	0,001994	25	0,002765
14	0,003193	30	0,003036
18	0,002397	35	0,003320

5.1.11.1. Удельная электропроводность

Различают удельную и молярную электропроводности. Удельная электропроводность является величиной, обратной удельному сопротивлению, и обозначается символом χ (каппа). Таким образом, $\chi = 1/\rho$, где ρ – удельное сопротивление (измеряется в единицах Ом·м).

Если $R = \rho \cdot l / S$, где R – сопротивление проводника (Ом); l – длина проводника (м); S – площадь поперечного сечения (м^2), то $\rho = R \cdot S / l$.

Откуда $\chi = l / S R$, размерность $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$ либо $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$. Вместо этого могут использоваться $[\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$ либо $[\text{См} \cdot \text{см}^{-1}]$.

Удельной электропроводностью называют электропроводность столбика раствора электролита длиной 1 см и поперечным сечением 1 см^2 .

Если отношение l / S обозначить K [см^{-1}] – постоянная сосуда, которая характеризует геометрию электрода, то:

$$\chi = K / R.$$

Электропроводность растворов электролитов зависит от скорости движения ионов, температуры и концентрации ионов.

А. Зависимость удельной электропроводности от скорости движения ионов и температуры

Пусть электрический ток проходит через раствор электролита, помещенный в стеклянную трубу с поперечным сечением 1 см^2 , при расстоянии между электродами 1 см и разности потенциалов E вольт.

Обозначим через W_- и W_+ абсолютные скорости движения катионов и анионов, а через c – концентрацию раствора электролита [моль/л]. Если степень диссоциации электролита равна α , то концентрация катионов и анионов равна $\alpha \cdot c / 1000$ [моль/ см^3].

Подсчитаем количество электричества, которое переносится через поперечное сечение трубки за 1 секунду. Через сечение 1 см^2 катионов за это время пройдет $W_+ \cdot \alpha \cdot c \cdot E / 1000$ моль и они перенесут $W_+ \cdot \alpha \cdot c \cdot E \cdot F / 1000$ кулонов электричества (1 моль переносит количество электричества, равное числу Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль). Анионы в обратном направлении перенесут $W_- \cdot \alpha \cdot c \cdot E \cdot F / 1000$ кулонов электричества.

Сила тока I , т. е. общее количество электричества, проходящее через данное поперечное сечение (1 см^2) раствора в 1 секунду, равна сумме количеств электричества, переносимого ионами в обоих направлениях:

$$I = (W_+ + W_-) c \cdot \alpha \cdot E \cdot F / 1000.$$

Закон Ома, в расчете на единицу площади поперечного сечения, можно записать: $I = E/\rho = \chi \cdot E$. Тогда:

$$\chi = c \cdot \alpha F (W_+ + W_-)/1000. \quad (1)$$

Удельная электропроводность пропорциональна концентрации раствора, скорости движения ионов и переносимому каждым ионом заряду.

При повышении температуры на один градус χ возрастет на 2–2,5 %, за счет понижения вязкости раствора и уменьшения степени гидратации ионов (повышения скорости движения ионов). При повышении давления удельная электропроводность понижается.

Б. Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита

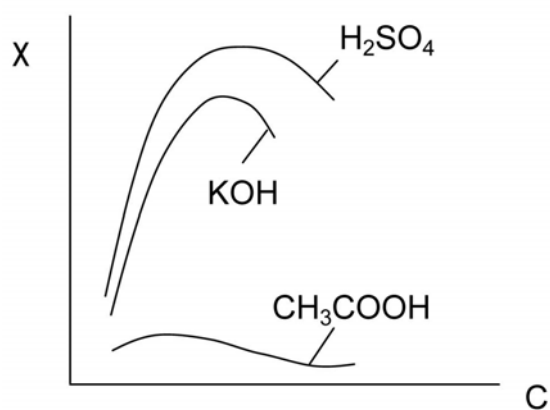


Рис. 5.4. Изменение удельной электропроводности электролитов с концентрацией

В разбавленных растворах слабых и сильных электролитов удельная электропроводность с увеличением концентрации растет, но при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем падает. На рис. 5.4 приведены типичные примеры этой зависимости. Электрическая проводимость слабого электролита (CH_3COOH) значительно ниже соответствующей величины для растворов H_2SO_4 или KOH .

Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах происходит вследствие увеличения числа ионов. Однако в концентрированных растворах возникают и другие эффекты, приводящие к уменьшению электропроводности.

В концентрированных растворах сильных электролитов ($\alpha=1$) уравнение (1) принимает вид: $\chi = k' \cdot c(W_+ + W_-)$, где $k' = \alpha F/1000$. С ростом концентрации возрастают силы межионного взаимодействия, вследствие чего происходит образование межионных ассоциатов, или ионных пар, что приводит к снижению скорости

движения ионов (W_+ и W_-) и, следовательно, уменьшению электрической проводимости.

Так как для слабых электролитов $W_+ + W_- = \text{const}$, то уравнение (1) принимает вид: $\chi = k''c\alpha$, где $k'' = F(W_+ + W_-)/1000$. В концентрированных растворах удельная электропроводность падает, так как уменьшается степень диссоциации (чем больше концентрация, тем ниже α).

5.1.11.2. Молярная электропроводность

Молярная электропроводность является более удобной величиной, так как она относится к объему раствора, содержащему 1 моль вещества.

Молярной электропроводностью (λ) называется электропроводность раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см.

Удельная и молярная электропроводности взаимосвязаны соотношением:

$$\lambda = \chi \cdot c = \chi \cdot \varphi,$$

где c – концентрация раствора, выраженная в моль/дм³; φ – разведение, объем раствора в миллилитрах, содержащий 1 моль вещества.

Так как размерность удельной электропроводности (χ) – [Ом⁻¹·см⁻¹], то размерность молярной электропроводности (λ) – [Ом⁻¹·см²/моль].

Молярная электропроводность как для сильных, так и для слабых электролитов возрастает с увеличением разведения, т. е. с уменьшением концентрации, и достигает некоторого определенного значения (рис. 5.5).

Это объясняется тем, что у слабых электролитов по ме-

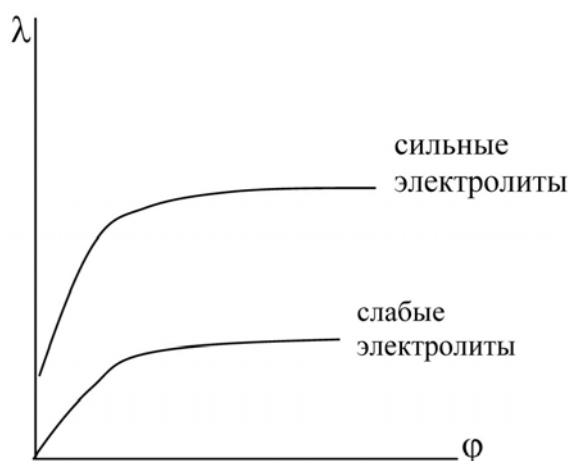


Рис. 5.5. Изменение эквивалентной электропроводности с разбавлением раствора

ре разбавления растет степень диссоциации (α), т. е. увеличивается число ионов; у сильных электролитов увеличивается расстояние между ионами, ослабляются силы взаимного притяжения между ними и, следовательно, увеличиваются скорости движения ионов.

Разведение, при котором достигается максимальное значение молярной электропроводности, условно называется молярной электропроводностью при бесконечном разведении (λ_{∞}).

5.1.12. Подвижность ионов. Закон Кольрауша

Ранее было показано, что удельная электропроводность выражается соотношением:

$$\chi = F \cdot c \cdot \alpha (W_+ + W_-) / 1000.$$

Величины λ_+ и λ_- называются подвижностями ионов, или ионными электропроводностями. Подвижность ионов равна абсолютной скорости движения иона, умноженной на число Фарадея: $\lambda_+ = W_+ \cdot F$ и $\lambda_- = W_- \cdot F$. Тогда:

$$\chi = c \cdot \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) / 1000.$$

Молярная электропроводность рассчитывается по формуле:

$$\lambda = [c \cdot \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) / 1000] \cdot 1000 / c = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-).$$

Отнесем эту зависимость к бесконечному разведению (при этом $\alpha=1$). Получим математическое выражение закона Кольрауша (закон независимости движения ионов в разбавленных растворах):

$$\lambda_{\infty} = (\lambda_+)_{\infty} + (\lambda_-)_{\infty}.$$

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме подвижностей ионов при бесконечном разведении.

Величина λ_{∞} для данного электролита зависит от природы растворителя. Однако при переходе от одного растворителя к другому сохраняется постоянным произведение: $\lambda_{\infty} \cdot \eta_0 = \text{const}$, где η_0 – вязкость растворителя. Это правило Вальдена – Писаржевского.

По этому соотношению можно найти подвижности многих ионов в неводных средах. Правило применимо в тех случаях, когда при переходе от одного растворителя к другому не изменяется характер сольватации ионов.

5.1.13. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации через электропроводность. Коэффициент электропроводности

Рассмотрим слабые и сильные электролиты.

1. Слабые электролиты.

Молярная электропроводность при определенном разведении (V):

$$\lambda_V = \alpha_V(\lambda_+ + \lambda_-)_V. \quad (1)$$

Молярная электропроводность для бесконечного разведения:

$$\lambda_\infty = \alpha_\infty[(\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty]. \quad (2)$$

Разделим (1) на (2):

$$\lambda_V/\lambda_\infty = \alpha_V(\lambda_+ + \lambda_-)_V / \alpha_\infty[(\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty].$$

В слабых электролитах степень диссоциации при бесконечном разведении $\alpha_\infty = 1$, а ионы движутся с постоянной скоростью независимо от их концентрации, поэтому

$$(\lambda_+ + \lambda_-)_V = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty.$$

Откуда:

$$\alpha_V = \lambda_V/\lambda_\infty.$$

Степень диссоциации есть отношение молярной электропроводности при данном разведении к молярной электропроводности при бесконечном разведении.

Закон разведения Оствальда для бинарного электролита:

$$K_D = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha),$$

так как $\alpha_V = \lambda_V/\lambda_\infty$,

то $K_D = \lambda_V^2 \cdot c / [\lambda_\infty^2 (1 - \lambda_V/\lambda_\infty)]$, или

$$K_D = \lambda_V^2 \cdot c / [\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_V)].$$

Полученное выражение закона разведения Оствальда дает возможность связать константу диссоциации с электропроводностью.

2. Сильные электролиты.

$$\lambda_V/\lambda_\infty = \alpha_V(\lambda_+ + \lambda_-)_V / \alpha_\infty[(\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty].$$

Так как для сильных электролитов $\alpha_V = 1$ и $\alpha_\infty = 1$, то

$$f_\lambda = \lambda_V / \lambda_\infty = (\lambda_+ + \lambda_-)_V / (\lambda_+ + \lambda_-)_\infty,$$

где f_λ – коэффициент электропроводности, характеризует степень межионного взаимодействия.

Коэффициентом электропроводности для сильных электролитов называется отношение молярной электропроводности при данном разведении к молярной электропроводности при бесконечном разведении.

При данном разведении сумма подвижностей ионов меньше, чем при бесконечном разведении, так как в последнем случае нет ионных атмосфер, т. е. $f_\lambda < 1$.

5.1.14. Кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрия – метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электропроводности.

1. Метод кондуктометрии позволяет определить растворимость малорастворимых солей:

$$\chi = c \cdot \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) / 1000.$$

Так как растворимость мала, то раствор очень разбавленный, поэтому $\alpha=1$, скорость движения ионов предельная:

$$\lambda_+ + \lambda_- = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty = \lambda_\infty.$$

Тогда $\chi = c \cdot \lambda_\infty / 1000$, откуда

$$c = \chi \cdot 1000 / \lambda_\infty,$$

где λ_∞ – молярная электропроводность для бесконечно разбавленных растворов (приведена в справочниках);

χ – удельная электропроводность электролита.

На практике для определения растворимости трудно растворимых солей в воде, сначала измеряют электропроводность чистой воды, а затем электропроводность насыщенного раствора соли. Пусть удельная электропроводность воды равна $\chi_{\text{вода}}$, а удельная электропроводность насыщенного раствора вещества АВ равна $\chi_{\text{раствор}}$. Следовательно, электропроводность вещества АВ будет:

$$\chi_{AB} = \chi_{\text{раствор}} - \chi_{\text{вода}}$$

2. Наибольшее практическое значение имеет кондуктометрическое титрование, позволяющее определить концентрацию вещества в растворе путем измерения электропроводности при титровании. Метод особенно удобен при анализе мутных или сильно окрашенных растворов, когда нельзя использовать обычные индикаторы. Этот метод дает более высокую точность.

А. Титрование сильной кислоты сильной щелочью (рис. 5.6)

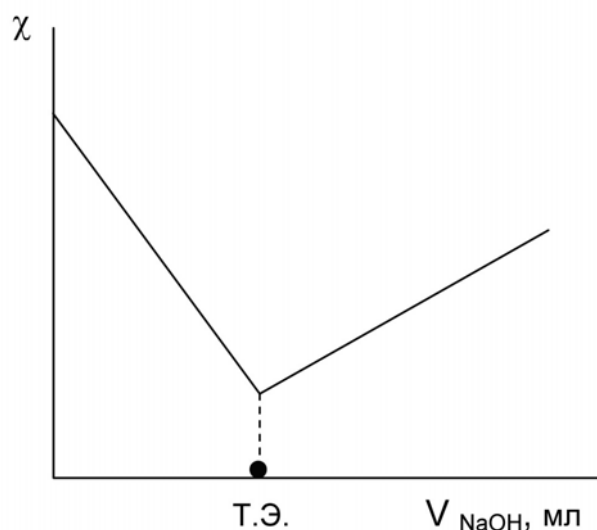
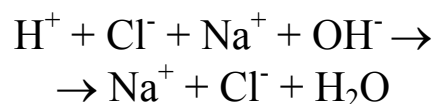


Рис. 5.6. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

Напишем реакцию в ионном виде:



Электропроводность зависит от концентрации ионов и подвижности (в общем случае). До прибавления щелочи электропроводность определялась подвижностью ионов H^+ и Cl^- . До точки эквивалентности (Т. Э.) происходит замена подвижного иона H^+ на менее подвижный ион Na^+

(электропроводность падает за счет уменьшения подвижности). В момент полной нейтрализации в растворе остаются только ионы Na^+ и Cl^- .

После точки эквивалентности начинается подъем электропроводности, так как в растворе будет нарастать концентрация ионов Na^+ и OH^- . Однако возрастание будет более пологим, так как подвижность иона OH^- почти в 2 раза меньше подвижности иона водорода.

Б. Титрование слабой кислоты сильной щелочью (рис. 5.7)

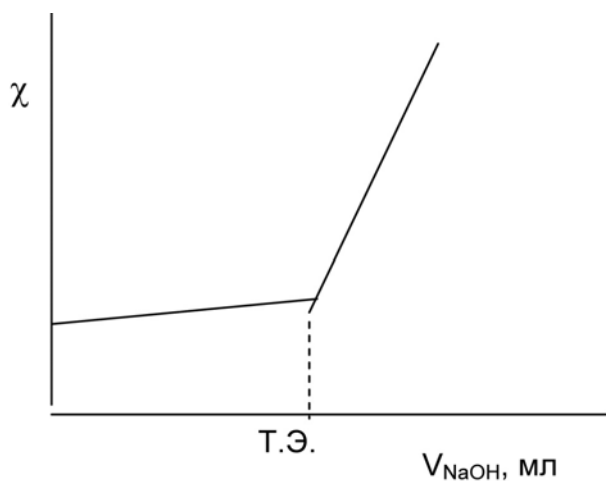


Рис. 5.7. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием



Если кислота слабая, то электропроводность исходного раствора мала, так как ионов H^+ мало. По мере добавления раствора сильного основания электропроводность увеличивается из-за накопления ионов соли, так как соль диссоциирует полностью. После достижения точки эквивалентности электропровод-

ность растет за счет увеличения концентрации ионов Na^+ и ионов OH^- с высокой подвижностью.

В. Титрование смеси кислот

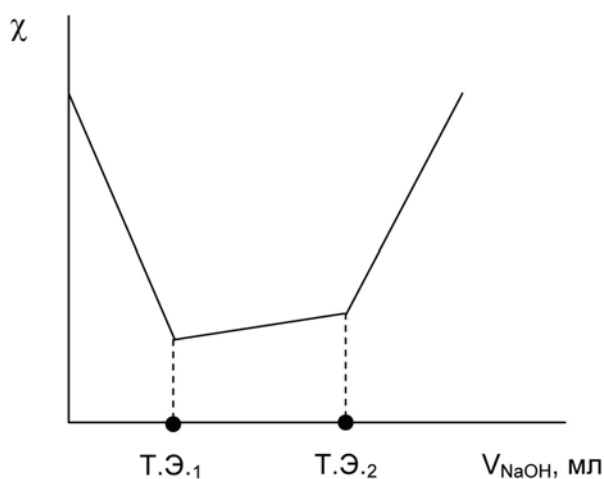


Рис. 5.8. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот

При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием в первую очередь оттитровывается сильная кислота, так как диссоциация слабой кислоты подавлена присутствием сильной. При дальнейшем прибавлении щелочи происходит титрование слабой кислоты. Кривая титрования (рис. 5.8) имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности: первая показывает объем щелочи, пошедшей на титрование сильной кислоты,

а вторая дает общий объем щелочи, израсходованный на титрование обеих кислот.

Следует учитывать, что в ходе титрования исходный объем должен оставаться практически постоянным. Для получения прямых линий необходимо, чтобы объем прибавляемого титранта в эквивалентной точке не превышал 2 % от анализируемого объема. Это достигается разбавлением исходного раствора в 15–20 раз, либо концентрация титранта должна быть на порядок выше концентрации анализируемого раствора.

Примеры решения задач

Задача 1. Удельная электропроводность 0,1 М раствора уксусной кислоты равна $4,79 \cdot 10^{-2}$ См/м. Рассчитайте молярную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и рН раствора, если предельные подвижности H^+ и CH_3COO^- равны $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ и $40,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ соответственно.

Решение. Определяем молярную электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{10^3 \cdot C} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 0,1} = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Рассчитываем степень диссоциации как отношение молярной электропроводности к молярной электропроводности при бесконечном разведении

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}; \quad \lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = \\ = (349,8 + 40,9) \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\alpha = \frac{4,79 \cdot 10^{-4}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 0,0123.$$

Определяем константу диссоциации по закону Оствальда и рассчитываем рН раствора:

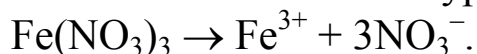
$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,0123^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0123} = 1,52 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 0,0123 \cdot 0,1 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,23 \cdot 10^{-3} = 2,91.$$

Задача 2. Используя первое приближение теории Дебая – Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Fe^{3+} , NO_3^- и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при 25°C.

Решение. Запишем уравнение процесса диссоциации:



Найдем концентрации ионов в растворе:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,001 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 3 \cdot C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ моль/л}.$$

Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C(\text{Fe}^{3+}) \cdot 3^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2) =$$

$$= \frac{1}{2} (0,001 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 1^2) = 0,006.$$

По уравнению Дебая – Гюккеля:

$$\lg \gamma = -AZ_1Z_2\sqrt{I};$$

$$\lg \gamma(\text{Fe}^{3+}) = -0,509 \cdot 3^2 \sqrt{0,006} = -0,35; \gamma(\text{Fe}^{3+}) = 0,44;$$

$$\lg \gamma(\text{NO}_3^-) = -0,509 \cdot 1^2 \sqrt{0,006} = -0,039; \gamma(\text{NO}_3^-) = 0,91;$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 3 \cdot 1 \sqrt{0,006} = -0,12; \gamma_{\pm} = 0,76.$$

Задачи

1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C. Ионное произведение воды при 25°C равно $1,00 \cdot 10^{-14}$.

2. Молярная электропроводность бесконечно разбавленных растворов NaBr, NaNO₃ и AgNO₃ при 25°C равна соответственно 126,0, 121,5 и 133,3 См·м²/моль. Какова молярная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgBr при 25°C?

3. Удельная электропроводность 0,05 М раствора азотистой кислоты при 25°C равна 0,175 См/м. Рассчитайте молярную элек-

тропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора.

4. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты при 25°C равна $1,36 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте концентрацию кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,05, и молярную электропроводность раствора при этой концентрации.

5. Молярная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25°C равна 143,1 См·см²/моль при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 138,2 См·см²/моль при концентрации $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какова молярная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

6. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Каково будет число переноса H^+ , если к этому раствору добавить $NaNO_3$ до концентрации 1,0 моль/л?

7. Рассчитайте скорость движения иона K^+ в разбавленном водном растворе при 25°C, если разность потенциалов 50 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 2 см друг от друга.

8. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в растворе, содержащем 2 моль/кг $Ca(NO_3)_2$, при 25°C, если $\gamma_{\pm} = 0,347$.

9. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,20 моль/кг $NaCl$ и 0,10 моль/кг $BaCl_2$.

10. Используя первое приближение теории Дебая – Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Al^{3+} , NO_3^- и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе $Al(NO_3)_3$ при 25°C.

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. В каком интервале может изменяться водородный показатель?

А. pH = 0÷14.

Б. pH = 0÷19.

В. pH = -1÷14.

Г. pH = -1÷19.

2. Степень диссоциации для растворов слабых электролитов:

А. Уменьшается по мере уменьшения концентрации.

Б. $\alpha = 1$.

В. Увеличивается по мере уменьшения концентрации.

Г. $\alpha = \text{const}$.

3. Зависимость удельной электропроводности (χ) от температуры:

А. При повышении температуры χ уменьшается.

Б. При повышении температуры на один градус χ увеличивается на $2 \div 2,5\%$.

В. При понижении температуры χ увеличивается.

Г. При повышении температуры на один градус χ увеличивается в 2 раза.

4. Единицы измерения электропроводности:

А. Ом.

Б. $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

В. Сименс (См).

Г. $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

5. Зависимость удельной электропроводности от концентрации:

А. Увеличивается с ростом концентрации.

Б. Увеличивается с ростом концентрации, достигает максимального значения, а затем уменьшается.

В. Уменьшается с ростом концентрации.

Г. Увеличивается с ростом концентрации, достигает максимального значения и затем не изменяется.

Выберите несколько правильных ответов

1. Закон разведения Оствальда:

А. $K_d = [A^-] [B^+] / [BA]$.

Б. $K_d = c\alpha^2 / (1-\alpha)$.

В. $K_d = c^2\alpha / (1-\alpha)$.

Г. $K_d = c \cdot \lambda_v^2 / \lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)$.

2. Математическое выражение для удельной электропроводности:

А. $\chi = R S / l$.

Б. $\chi = 1 / \rho$.

В. $\chi = l / R S$.

Г. $\chi = 1 / R$.

3. Удельная электропроводность зависит:

А. От скорости движения ионов.

Б. От давления.

В. От температуры.

Г. От концентрации электролита.

4. Для растворов сильных электролитов характерно:

А. $\alpha = 1$.

Б. $\alpha \neq 1$.

В. $W = \text{const}$.

Г. $\alpha < 1$.

Д. $W \neq \text{const}$.

5. Водородный показатель буферных растворов:

А. Изменяется при разбавлении.

Б. Очень мало изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

В. Не изменяется при разбавлении.

Г. Изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Установите соответствие

I. Электропроводность:

Единицы измерения:

1. Удельная

А. Ом^{-1} .

2. Молярная

Б. $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В. См .

Г. $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

II. Растворы электролитов:

Степень диссоциации:

1. Сильные электролиты

А. $\alpha > 1$.

2. Слабые электролиты

Б. $\alpha = \text{const}$.

В. $\alpha = 1$.

Г. $\alpha \neq \text{const}$.

III. Законы:

Математическое выражение:

1. Закон Кольрауша

А. $K_d = c\alpha^2 / (1-\alpha)$.

2. Закон Кулона

Б. $F = q_1 q_2 / r^2 \varepsilon$.

В. $I = 1/2 \sum c z^2$.

Г. $\lambda_\infty = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty$.

IV. Растворы электролитов:

1. Сильные электролиты
2. Слабые электролиты

Характеристики:

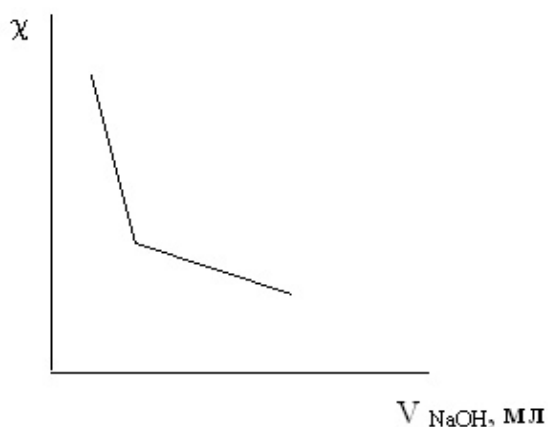
- А. $\alpha \neq \text{const.}$
- Б. $\alpha = 1.$
- В. $W \neq \text{const.}$
- Г. $W = \text{const.}$

V. Кондуктометрическое титрование кислот щелочью:

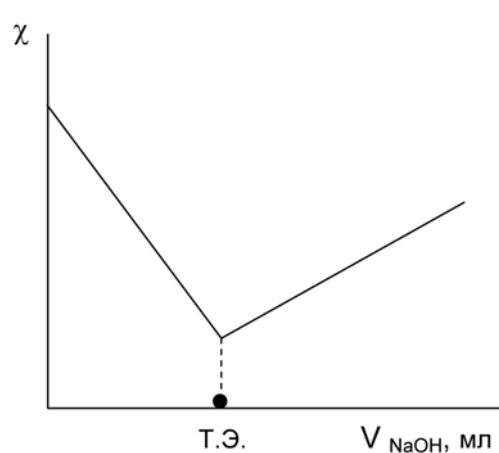
1. Слабая кислота
2. Сильная кислота

Кривые титрования (объясните):

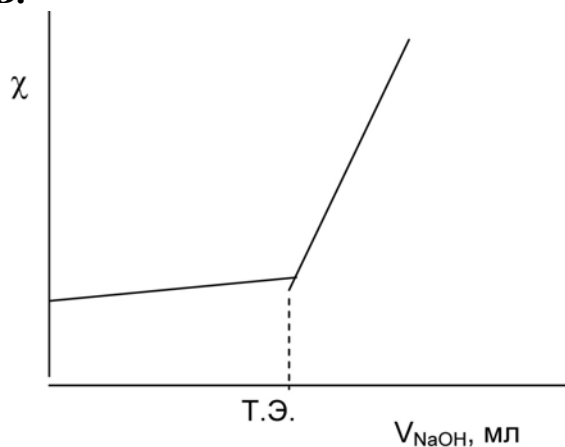
А.



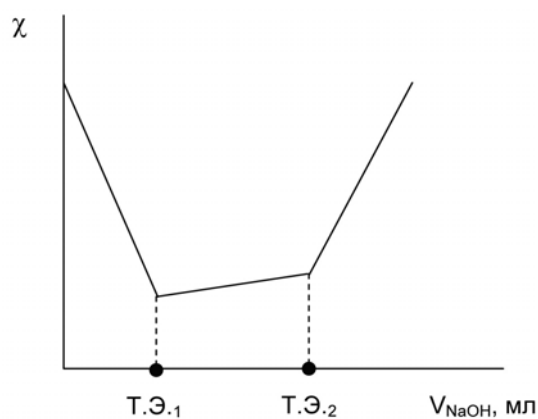
Б.



В.



Г.



Вопросы для собеседования

1. Проводники электронные, ионные и смешанные.
2. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Степень диссоциации.
3. Причины и механизм электролитической диссоциации.

4. Термодинамическая, условная константы диссоциации слабого электролита. Закон разведения Оствальда.

5. Основы теории сильных электролитов Дебая и Гюккеля. Катафоретическое и релаксационное торможение.

6. Понятие об активностях электролитов и ионов, коэффициентах активности. Ионная сила растворов.

7. Водородный показатель. Буферные растворы и буферная емкость.

8. Абсолютные скорости движения ионов. Числа переноса.

9. Удельная электропроводность. Зависимость удельной электропроводности от концентрации, подвижности ионов и температуры.

10. Молярная электропроводность и зависимость ее от концентрации.

11. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

12. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации через электропроводность. Коэффициент электропроводности.

13. Кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование кислот и их смеси.

5.2. Электродные процессы и электродвижущие силы

Электродные процессы состоят из двух групп процессов, тесно связанных друг с другом: 1) процессы возникновения разности потенциалов между электродами и, следовательно, электрического тока в результате протекания химических реакций; 2) обратные им совершающиеся при электролизе химические процессы, которые вызываются пропуском электрического тока через раствор электролита или расплав.

Важность электродных процессов:

1. Электродные процессы – источник электрического тока, разработка проблемы топливного элемента (электромобиль: химическая энергия непосредственно превращается в электрическую).

2. При изучении этих процессов можно создать условия, практически отвечающие состоянию равновесия, и на этой основе определить основные термодинамические функции:

$$\Delta G_T^0 = -zFE^0,$$

где z – заряд иона; F – число Фарадея; E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента.

$$\Delta S_T^0 = zF \cdot dE^0/dT,$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta G_T^0 + T \cdot \Delta S_T^0.$$

3. Изучение электрохимических процессов позволяет на основе измерения ЭДС выяснить причины коррозии металлов и найти способы ее устранения. До 15 % металла, добываемого ежедневно, теряется за счет коррозии.

5.2.1. Гальванический элемент

Гальваническим элементом называется любое устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую. В каждом гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция. При этом на отрицательном электроде происходит процесс окисления, а на положительном – восстановление. **Отрицательным** считается электрод, посылающий электроны во внешнюю цепь; **положительным** – принимающий электроны из внешней цепи.

Каждый гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, содержащих соответствующий электрод. Элемент называется **правильно разомкнутым**, если на концах (полюсах) находится один и тот же металлический проводник (обычно Cu).

Электродвижущей силой (ЭДС) называется разность потенциалов на полюсах правильно разомкнутого элемента. ЭДС гальванического элемента рассматривается как сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы. Для гальванических элементов характерны три основных скачка потенциала (разности потенциалов): на границе раздела «металл – раствор», «раствор – раствор», «металл – металл».

Рассмотрим в качестве примера гальванического элемента элемент Якоби – Даниэля (рис. 5.9).

Каждый из металлов может выделять в раствор то количество

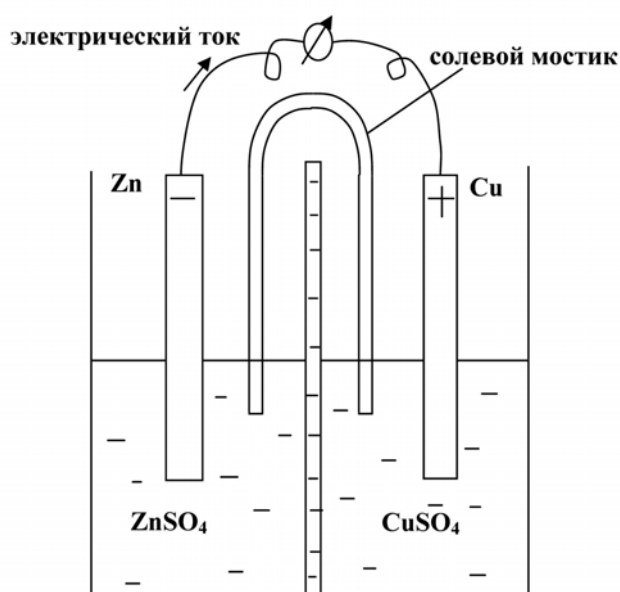
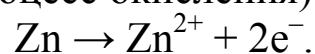
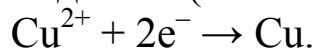


Рис. 5.9. Элемент Якоби – Даниэля

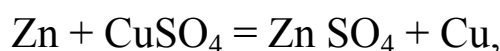
ионов, которое отвечает равновесию его с раствором. Цинк обладает более высокой способностью выделять ионы в раствор, чем медь, и поэтому приобретает более высокий отрицательный заряд. Цинковая пластинка растворяется (процесс окисления):



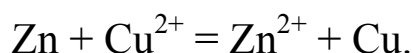
На медной пластинке разряжаются ионы Cu^{2+} и выделяется металлическая медь (восстановление):



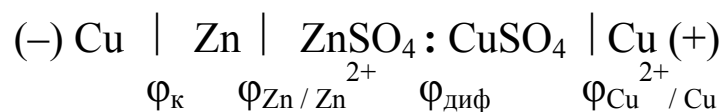
Суммарная окислительно-восстановительная реакция:



или



Обычно принято записывать цепи так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный справа. Запишем схему гальванического элемента Якоби – Даниэля:



| – граница раздела твердых фаз или твердой и жидкой фаз;
: – граница раздела 2-х растворов.

Каждому разделу соответствует определенный скачок потенциала.

Скачок потенциала (разность потенциалов) на границе «металл – металл» ($\varphi_{\text{к}}$) – контактная разность потенциалов обусловлена различием работ выхода электрона из этих твердых фаз.

Работой выхода электрона называется энергия, которую надо затратить для отделения электрона с поверхности металла.

Скачок потенциала (разность потенциалов) на границе «металл – раствор» ($\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$) обусловлен возникновением двойного электрического слоя.

Диффузионный скачок потенциала ($\varphi_{\text{диф}}$) – диффузионная разность потенциала. Диффузионный потенциал небольшой (0,03–0,04В), возникает при соприкосновении двух растворов (на границе), различающихся либо по концентрациям, либо по виду растворенного вещества.

5.2.1.1. Возникновение скачка потенциала на границе «металл – раствор соли»

Катионы металла переходят в раствор в виде гидратированных ионов. Это происходит до тех пор, пока не установится динамическое равновесие (постоянная разность потенциалов). На границе «металл – раствор» образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов для каждого металла своя, она определяется: 1) прочностью кристаллической решетки; 2) энергией гидратации ионов в растворе; 3) концентрацией ионов в растворе.

Само движение ионов и направление движения обусловлены тем, что работа выхода иона или электрона из металла отлична по

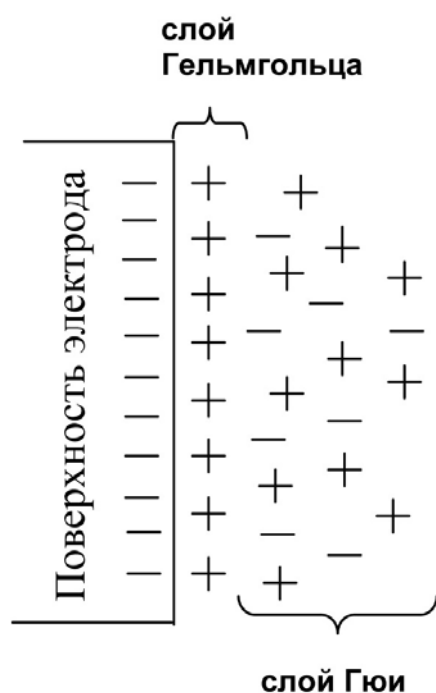


Рис. 5.10. Двойной электрический слой

величине от энергии взаимодействия этой частицы с раствором (сольватация, межйонные кулоновские силы и т. д.).

Двойной электрический слой можно рассматривать как плоский конденсатор, в котором внутренней обкладкой является поверхность металла, а внешней – прилегающий слой раствора.

Внешняя обкладка состоит из двух частей (рис. 5.10): 1) плотной части (слой Гельмгольца), непосредственно примыкающей к поверхности металла и состоящей из ионов одного знака; 2) диффузной части (слой Гюи), в которой избыточная концентрация ионов про-

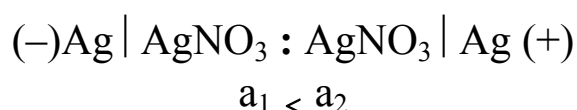
тивоположного знака постепенно убывает до нуля по мере удаления от поверхности металла.

Тепловое движение и взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов размывают плотный слой. Поэтому суммарный заряд ионов в этом слое по абсолютной величине меньше, чем заряд поверхности металла. В целом двойной электрический слой электронейтрален, так как ионы диффузной части также принимают участие в компенсации заряда поверхности металла.

5.2.1.2. Причины возникновения диффузионного скачка потенциала

Диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов, различающихся либо по концентрациям, либо по виду растворенного вещества.

1. Различные скорости взаимной диффузии ионов из одного раствора в другой, обусловленные различными подвижностями катиона и аниона. Рассмотрим цепь:



На границе двух растворов возникает диффузионный потенциал, так как подвижность иона NO_3^- больше, чем подвижность Ag^+ . Более разбавленный раствор заряжается отрицательно, а более концентрированный – положительно. Это замедляет переход ионов NO_3^- , и в результате ионы обоих видов диффундируют с одинаковой скоростью при сохранении скачка потенциала.

При возникновении диффузионного потенциала более разбавленный раствор приобретает заряд того же знака, что и ион, обладающий большей подвижностью.

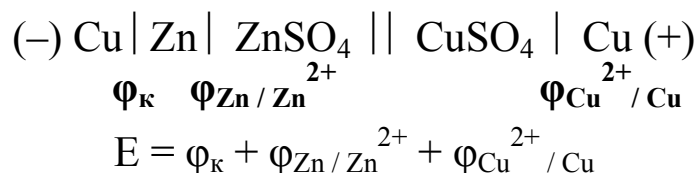
2. Диффузионный потенциал возникает на границе двух растворов, различающихся по виду растворенного вещества (цепь из двух хлор-серебряных элементов). Катион водорода обладает аномально большой подвижностью по сравнению с ионом калия.



Диффузионный потенциал мешает, он может быть значительно уменьшен или устранен установкой солевого мостика (или электрического ключа). Солевой мостик заполнен гелем агар-

агара, в нем растворен электролит (KCl , NH_4NO_3 , KNO_3 и др.). Подвижность катиона и аниона у данных электролитов одинакова, т. е. скорости взаимной диффузии и числа переноса близки.

Исключение диффузионного потенциала обозначают \parallel линиями (например, элемент Якоби – Даниэля):



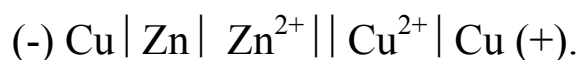
Роль солевого мостика – обеспечить электрическую проводимость внутри цепи и препятствовать взаимной диффузии растворов.

За положительное направление принимают направление от раствора к металлу:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}}.$$

ЭДС гальванического элемента можно рассматривать как алгебраическую сумму трех разностей потенциалов, одна из которых φ контактный и две – на границах «металл – раствор». В понятие $\varphi_{\text{правый}}$ и $\varphi_{\text{левый}}$ входит контактная разность потенциалов.

Значение электродного потенциала определяется активностью (концентрацией) потенциалопределяющих ионов. Поэтому цепь можно записать:



5.2.2. Обратимые и необратимые цепи

Гальванический элемент работает обратимо при соблюдении условий:

1) если ЭДС гальванического элемента на бесконечно малую величину превышает приложенную к нему извне и противоположно направленную ЭДС (условие обратимости работы гальванического элемента);

2) если реакция в гальваническом элементе может быть направлена противоположно при приложении к нему извне противоположно направленной ЭДС, которая на бесконечно малую величину превышает ЭДС данного элемента (условие обратимости самой цепи).

Пример обратимости цепи – элемент Якоби – Даниэля: при подведении энергии извне реакция идет в обратном направлении – медная пластина будет растворяться, а на цинковой будет выделяться цинк.

Необратимая цепь отличается от рассмотренной тем, что оба электрода погружены в раствор сульфата меди:



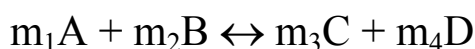
В этом случае реакция при работе элемента та же, но при наложении обратно направленной ЭДС, превышающей на бесконечно малую величину ЭДС элемента, на левом электроде происходит выделение меди, а не цинка, т. е. протекает процесс, не являющийся обратным тому, который происходит при работе элемента. Мы будем рассматривать только обратимые гальванические элементы.

5.2.3. Связь между химической и электрической энергиями

Химическая энергия определяется величиной максимальной полезной работы. Уменьшение энергии Гиббса равно максимальной работе обратимого изотермического процесса: $A'_{\max} = -\Delta G$.

Электрическая работа равна произведению количества электричества на разность потенциалов: $A'_{\max} = -\Delta G = zFE$.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую обратимо в электрохимическом элементе, и найдем для этого элемента ЭДС (E):



Согласно уравнению изотермы химической реакции энергия Гиббса этой реакции равна:

$$-\Delta G = RT(\ln K_a - \ln \frac{a_C^{m_3} a_D^{m_4}}{a_A^{m_1} a_B^{m_2}}),$$

где K_a – константа равновесия.

С учетом уравнения ($-\Delta G = zFE$) получим термодинамическое выражение для ЭДС элемента:

$$E = \frac{RT}{zF} (\ln K_a - \ln \frac{a_C^{m3} a_D^{m4}}{a_A^{m1} a_B^{m2}}).$$

ЭДС элемента, относящуюся к стандартным условиям, когда все активности равны единице, обозначают через E^0 , называют *стандартной, или нормальной, ЭДС*.

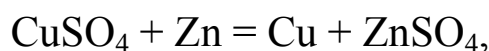
При активностях участников реакции, равных единице, получим:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a.$$

Тогда уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента имеет вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{m3} a_D^{m4}}{a_A^{m1} a_B^{m2}}.$$

Для реакции в элементе Якоби-Даниэля:



получим

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}}^{2+}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}}^{2+}}.$$

Так как активности твердых веществ меди и цинка равны по единице, то уравнение принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}^{2+}}{a_{\text{Cu}}^{2+}}.$$

Для элемента Якоби –Даниэля $E^0 = 1,1 \text{ В}$, так как $E^0 = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$.

5.2.4. Электродный потенциал

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные методы определения абсолютных значений потенциалов, соответствующих отдельным электродам. Можно точно определить только ЭДС цепи, составленной из данного электрода

и некоторого стандартного электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

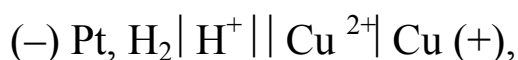
Электродным потенциалом называется ЭДС гальванического элемента, составленного из данного и стандартного водородного электродов, последний условно принимается равным нулю.

В. Г. Нернст предложил в качестве стандартного электрода (или электрода сравнения) использовать стандартный водородный электрод, так как легче всего получить чистый водород.

Стандартный водородный электрод – это водородный электрод, работающий при активности ионов водорода, равной единице, и при фугитивности (парциальном давлении водорода), равной 1 атм.

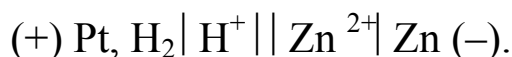
$$E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{правый}}.$$

Например, для нахождения электродного потенциала меди составляют цепь:



$$E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}.$$

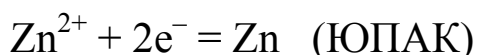
Для определения электродного потенциала цинка составляют элемент:



ЭДС этого элемента отрицательна, так как слева находится положительный электрод. За положительное направление ЭДС принимают направление, когда электрический ток внутри цепи протекает слева направо (в случае медного электрода). В случае цинкового электрода наоборот ($\varphi_{\text{Zn}} = -E$):

$$-E = \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}.$$

Все реакции, протекающие на электроде, по Женевской Конвенции (Конвенция ЮПАК – Международный союз по чистой и прикладной химии) записывают как реакции восстановления.



На самом деле: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Тогда уравнение Нернста для электродного потенциала имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 - (RT/zF) \ln(a_{\text{восст. форма}} / a_{\text{окисл. форма}}),$$

φ^0 – стандартный электродный потенциал, т. е. потенциал данного электрода при активности реагентов, участвующих в электродной реакции, равной единице.

5.2.5. Классификация электродов

Электроды в зависимости от устройства и типа электродной реакции делятся на электроды первого рода, второго рода, газовые, амальгамные и окислительно-восстановительные (или редокс-электроды).

Электроды первого рода – это электроды, обратимые относительно катиона, т. е. работающие на основе обмена катионом между электродом и раствором.

Данный электрод можно представить в виде схемы: $\text{Me} | \text{Me}^{z+}$.

Ему отвечает реакция: $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}$

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 - (RT/zF) \ln(a_{\text{восст. форма}} / a_{\text{окисл. форма}}).$$

Так как активность восстановленной формы $a_{\text{восст. форма}} = 1$, то уравнение имеет вид:

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 + (RT/zF) \ln a_+.$$

Например, медный электрод в соли меди:

схема: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$;

реакция: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$;

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (RT/zF) \ln a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Электроды второго рода – это электроды, обратимые относительно аниона. Состоят из металла, покрытого слоем малорастворимой соли металла, и опущены в раствор растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью.

Схема: $\text{MeA}, \text{Me} | \text{A}^{z-}$;

реакция: $\text{MeA} + ze^- = \text{Me}^0 + \text{A}^{z-}$;

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - (RT/zF) \ln a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{A}^{z-}} / a_{\text{MeA}}.$$

Так как активность окисленной формы (a_{MeA}) равна 1 и $a_{\text{Me}} = 1$, то

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - (RT/zF) \ln a_-.$$

Например, хлор-серебряный электрод:

схема: $\text{AgCl}, \text{Ag} \mid \text{Cl}^-$;

реакция: $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$;

$$\varphi_{\text{х. с.}} = \varphi_{\text{х. с.}}^0 - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Газовые электроды состоят из инертного металла (обычно платина, графит), который омывается током газа и погружен в раствор, содержащий ионы этого газа. Газ вступает в реакцию обмена ионами с раствором.

Газовые электроды могут быть электродами первого рода (водородный электрод) и второго рода (хлорный, кислородный).

Например, водородный электрод:

схема: $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$;

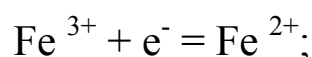
реакция: $\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{H}_2$.

Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды) – электроды из инертного металла (обычно платина), который не вступает в обмен ионами с раствором и погружен в раствор, содержащий как окисленную, так и восстановленную форму растворенного вещества. Служат для подвода или отвода электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе между растворенными веществами на поверхности электродов.

Схема электрода: $\text{Ox}, \text{Red} \mid \text{Pt}$.

Реакция: $\text{Ox} + z\text{e}^- = \text{Red}$.

Пример: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$;



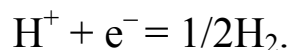
$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - (RT/F) \ln a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Fe}^{3+}}.$$

5.2.6. Водородный электрод

Водородный электрод является основным электродом сравнения. Его потенциал принимают равным нулю. Это газовый электрод первого рода. Используется в паре с исследуемым электродом для измерения электродного потенциала. Состоит из платиновой пластинки, электролитически покрытой мелко раздробленной чернью (платиновой чернью). Такая пластинка опускается в раствор, содержащий ионы водорода с активностью $a_{\text{H}^+} = 1$, и непрерывно омывается током чистого водорода с летучестью (f),

равной 1. Водород адсорбируется на платиновой черни. Она является катализатором электродного процесса: ускоряет процесс адсорбции водорода, диссоциации молекул водорода на атомы и ионизации атома водорода с образованием протона и электрона.

Схема водородного электрода: $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+$. Электродная реакция, протекающая на водородном электроде:



Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2}^0 - (RT/F) \ln [(a_{\text{H}_2})^{1/2} / a_{\text{H}}^+],$$

так как $\varphi_{\text{H}_2}^0 = 0$, $a_{\text{H}_2} = f_{\text{H}_2} = 1$, $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}^+$, то

$$\varphi_{\text{H}_2} = (RT/F) \ln a_{\text{H}}^+ = 2,303 (RT/F) \lg a_{\text{H}}^+ = -2,303 (RT/F) \text{pH}.$$

Если $T = 298 \text{ K}$; $F = 96500 \text{ Кл /моль}$; $R = 8,314 \text{ Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$, то

$$\varphi_{\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}.$$

Таким образом, водородный электрод является обратимым относительно ионов H^+ . Его можно использовать для определения pH:



$$E = \varphi_{\text{пр.}} - \varphi_{\text{лев.}} = \varphi_{\text{AgCl}} - \varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{H}}^+ = \varphi_{\text{AgCl}} + 0,059 \text{pH},$$

$$\text{pH} = (E - \varphi_{\text{AgCl}}) / 0,059.$$

Водородный электрод обладает высокой точностью, хорошей воспроизводимостью результатов, может работать в интервале pH от 0 до 14 при любых давлениях водорода и при любых температурах. Недостатки: равновесие между электродом и раствором устанавливается в течение 20–30 мин., платина быстро отравляется каталитическими ядами, в присутствии окислителей и восстановителей дает неверный результат.

5.2.7. Электроды сравнения

Потенциал электрода сравнения должен оставаться постоянным независимо от протекания каких-либо реакций в анализируемом растворе. Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени воспроизводимым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока.

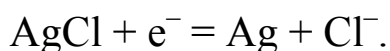
На практике в качестве электродов сравнения используются электроды, потенциал которых по отношению к водородному (стандартному) точно известен (хлорсеребряный и каломельный).

Хлорсеребряный электрод

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем AgCl и помещенную в раствор KCl или HCl определенной концентрации (обратим относительно ионов хлора).

Схема полуэлемента: $\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{KCl}$ или $\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{HCl}$.

Электродная реакция, протекающая на хлорсеребряном электроде:



Уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.с.}}^0 - (RT/F) \ln (a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{AgCl}}),$$

так как $a_{\text{Ag}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 1$, получаем

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.с.}}^0 - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Каломельный электрод

В каломельном электроде паста из ртути и каломели (Hg_2Cl_2) помещена в раствор KCl (обратим относительно ионов хлора).

Схема полуэлемента: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$.

Ему отвечает реакция: $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- = \text{Hg} + \text{Cl}^-$.

Потенциал каломельного электрода равен:

$$\varphi_{\text{к.э.}} = \varphi_{\text{к.э.}}^0 - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциалы хлорсеребряного, каломельного и ряда других электродов сравнения изучены при различных концентрационных и температурных условиях, и их величины по отношению к стандартному водородному электроду хорошо известны (справочные данные).

5.2.8. Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)

В принципе любой электрод в гальваническом элементе является либо окислительным, либо восстановительным (элемент Якоби–Даниэля).

Отличие окислительно-восстановительных электродов:

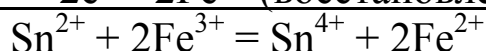
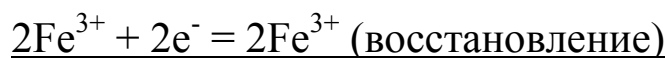
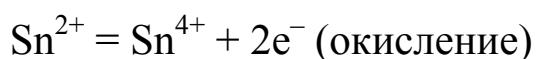
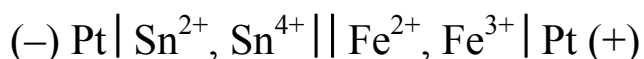
1) металл электрода (обычно платина) не принимает участия в электродной реакции, а служит лишь для подвода или отвода электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей между растворенными веществами на поверхности электродов;

2) продукты электродного процесса не выделяются на электродах, а остаются в растворе;

3) в электродной реакции могут принимать участие катионы, анионы и нейтральные молекулы.

Различают простые и сложные редокс-электроды. В простых редокс-электродах процесс заключается в изменении заряда ионов. В сложных – в изменении заряда ионов и в изменении состава электродов. Электрод с более высоким потенциалом несет на себе процесс восстановления (см. таблицу «Стандартные электродные потенциалы в водных растворах»):

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15\text{В}, \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771\text{В}.$$



В этом случае контактная разность потенциалов $\varphi_{\text{к}} = 0$. Электродвижущая сила возникает за счет разности потенциалов на границе «металл – раствор», разность потенциалов обусловлена возникновением двойного электрического слоя. Платину или другой электрод (при замене электродов электродный потенциал и ЭДС не изменятся) необходимо рассматривать как резервуар свободных электронов. Ионы Sn^{2+} отдают электроны платине, которая их принимает, и переходят в раствор в виде ионов Sn^{4+} . Образуется двойной электрический слой.

$$\varphi_{\text{ок-восст.}} = \varphi_{\text{ок-восст.}}^0 - (RT/zF) \ln(a_{\text{восст. форма.}}/a_{\text{окисл. форма.}}),$$

φ^0 – стандартный электродный потенциал, когда активность восстановленной формы равна активности окислительной формы и равна 1 или когда они будут одинаковы;

z – изменение заряда иона.

Каждый из электродов может являться и окислителем и восстановителем в зависимости от своего партнера. Электрод является окислителем по отношению к выше расположенному электроду и восстановителем по отношению к ниже расположенному электроду. Нет абсолютных окислителей и восстановителей. Кислая среда способствует окислению, щелочная – восстановлению. Поэтому ион водорода является чаще окислителем, ион OH^- – восстановителем.

Хингидронный электрод

Примером окислительно-восстановительного электрода является хингидронный электрод. Хингидрон – эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. В воде мало растворим, частично при этом диссоциирует на исходные вещества:

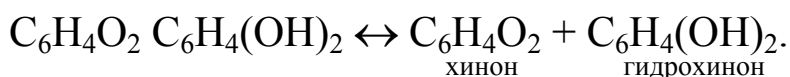


Схема хингидронного электрода: $\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid \text{Pt}$.
Электродная реакция: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$



Потенциал его выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{х.г.}} = \varphi_{\text{х.г.}}^0 - (RT/2F) \ln(a_{\text{х.г.}}/a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2),$$

$$\text{или } \varphi_{\text{х.г.}}^0 = \varphi_{\text{х.г.}} + (RT/2F) \ln(a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2 / a_{\text{г.х.}}),$$

где $a_{\text{х}}$ и $a_{\text{г.х.}}$ – активности хинона и гидрохинона в растворе.

Так как концентрация хинона и гидрохинона в растворе одинакова и их активности приблизительно равны концентрациям, то можно принять, что

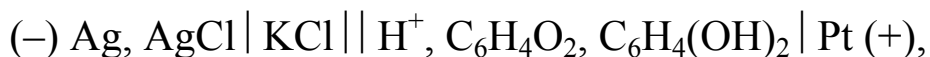
$$c_{\text{х.}} / c_{\text{х.г.}} = a_{\text{х.}} / a_{\text{х.г.}} = 1,$$

тогда:

$$\varphi_{\text{х.г.}} = \varphi^{\circ}_{\text{х.г.}} + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+},$$

$$\text{или } \varphi_{\text{х.г.}} = \varphi^{\circ}_{\text{х.г.}} - 0,059 \text{pH}.$$

Таким образом, хингидронный электрод является обратимым относительно ионов H^+ . Его можно использовать для определения pH:



$$E = \varphi_{\text{пр.}} - \varphi_{\text{лев.}} = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{AgCl}} = \varphi^{\circ}_{\text{хг}} - 0,059 \text{pH} - \varphi_{\text{AgCl}},$$

откуда

$$\text{pH} = (\varphi^{\circ}_{\text{хг}} - \varphi_{\text{AgCl}} - E)/0,059.$$

Достоинства этого электрода: 1) простота изготовления: в стаканчик с кислотой (например, HCl) добавить щепотку хингидрона, опустить гладкую платиновую пластинку или проволоку; 2) равновесие между электродом и раствором наступает быстро (< 1 мин); 3) он в меньшей степени подвержен действию ядов, чем водородный электрод.

Недостатки: 1) работает только в кислых средах ($\text{pH}=1-8$); 2) дает неверные показания в присутствии окислителей или восстановителей и в присутствии некоторых солей, так как гидрохинон окисляется в хинон или хинон восстанавливается до гидрохинона и не выполняется соотношение $a_{\text{х}}/a_{\text{х.г.}} = 1$.

5.2.9. Классификация гальванических элементов

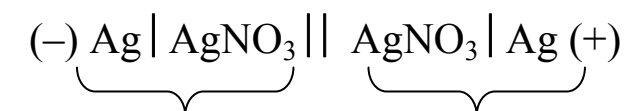
Все гальванические элементы классифицируются по двум признакам: 1) по характеру процесса, протекающего в гальваническом элементе; 2) по наличию или отсутствию диффузионного потенциала.

По первому признаку гальванические элементы разделяются на химические и концентрационные элементы.

Химические элементы – гальванические элементы, в которых энергия химических реакций непосредственно превращается в электрическую (элемент Якоби – Даниэля).

Концентрационные элементы – гальванические элементы, в которых электрическая энергия получается за счет выравнивания концентраций между отдельными частями гальванической цепи.

Концентрационные элементы разделяются на два типа:
1) электроды из одного и того же металла опущены в растворы солей этого металла различной концентрации;



$$a_1 < a_2$$

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + (RT/zF) \ln a_{\text{Ag}^+},$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_-,$$

$$E = (\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + (RT/zF) \ln a_2) - (\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + (RT/zF) \ln a_1) = \\ = (RT/zF) \ln(a_2/a_1),$$

$$E = (RT/zF) \ln(a_2/a_1)$$

2) в один и тот же раствор опущены электроды из одного материала, но с различной концентрацией активного вещества. Это амальгамные электроды (раствор металлов друг в друге).

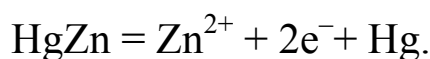
Амальгамные электроды, состоят из амальгамы данного металла в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла (различное содержание цикла в амальгаме):



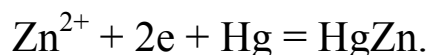
$$a_1 > a_2.$$

Диффузионного потенциала нет (имеем один раствор), контактного скачка потенциала нет, так как используется один металл.

На отрицательном электроде – процесс окисления:



На положительном электроде – процесс восстановления:



Активность a_1 уменьшается, a_2 увеличивается. Это происходит до тех пор, пока они не выравниваются.

$$E = \varphi_{\text{пр.}} - \varphi_{\text{лев.}} = [\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 - (RT/zF) \ln(a_2/a_{\text{Zn}^{2+}})] - \\ - [\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 - (RT/zF) \ln(a_1/a_{\text{Zn}^{2+}})] = (RT/zF) \ln(a_1/a_2). \\ E = (RT/zF) \ln(a_1/a_2).$$

5.2.10. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование

Потенциометрия – это метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущей силы обратимых гальванических элементов.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2,$$

где E – электродвижущая сила (ЭДС); φ_1 и φ_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи.

По данным потенциометрических измерений вычисляют константы равновесия, константы диссоциации кислот и оснований, константы устойчивости координационных соединений, произведение растворимости, определяют активность и коэффициент активности электролитов, водородный показатель (рН) и т. д. Если удастся провести реакцию в гальваническом элементе и определить его ЭДС, то можно рассчитать значения основных термодинамических функций и характеристик:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0;$$

$$\Delta S^0 = z \cdot F \cdot dE^0 / dT;$$

отсюда

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \cdot \Delta S^0;$$

$$E^0 = (RT/zF) \ln K_a,$$

где ΔG^0 – изменение стандартной молярной свободной энергии; z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента; ΔS^0 – изменение стандартной молярной энтропии реакции; T – абсолютная температура, К; ΔH^0 – изменение стандартной молярной энтальпии реакции; R – универсальная газовая постоянная; K_a – константа рав-

новесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе.

Потенциометрическое титрование применяют для реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительных. Во всех случаях индикаторный электрод должен быть обратимым по отношению к ионам водорода в растворе либо по отношению к ионам, образующим комплексное или труднорастворимое соединение, выпадающее в осадок.

Индикаторный электрод – электрод, который служит для определения точки эквивалентности при титровании.

1. Для окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторного электрода используется инертный металлический электрод, в качестве электрода сравнения – каломельный электрод.

2. Для осадительного титрования используется ионселективный электрод в сочетании с каким-либо электродом сравнения. Например, для титрования хлорида калия нитратом серебра применяют серебряный электрод, селективный к ионам серебра.

3. Для кислотно-основного титрования используется стеклянный электрод в сочетании с хлорсеребряным или каломельным электродом. Показания прибора могут считываться в вольтах либо, если используется рН-метр, в единицах рН.

Потенциометрическое титрование широко используется для определения концентрации кислот, оснований и их смесей. Применяется для титрования окрашенных или мутных растворов, когда применение индикаторов затруднено. Сущность его состоит в том, что точка эквивалентности находится не по переходу окраски индикатора, а по резкому изменению потенциала индикаторного электрода.

Практически потенциометрическое титрование кислот осуществляется следующим образом: составляют гальванический элемент, у которого один электрод – индикаторный, другой – электрод сравнения (хлорсеребряный, каломельный). Для экспериментального определения рН могут быть использованы различные индикаторные электроды: водородный, стеклянный, хингидронный и др. Наибольшее практическое применение в по-

следнее время нашел стеклянный электрод, используемый в широком интервале рН и в присутствии окислителей.

В известный объем титруемого раствора прибавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании титрант и каждый раз измеряют ЭДС элемента. Для нахождения точки эквивалентности строят кривую титрования, нанося по оси ординат ЭДС гальванического элемента (рис. 5.11а) или потенциалы индикаторного электрода (рис. 5.11б), а по оси абсцисс – количество реагента (мл). Скачок потенциала отвечает эквивалентной точке (Т.Э.). Титрующий раствор (титрант) должен быть примерно в 10 раз более концентрированным, чем титруемый.

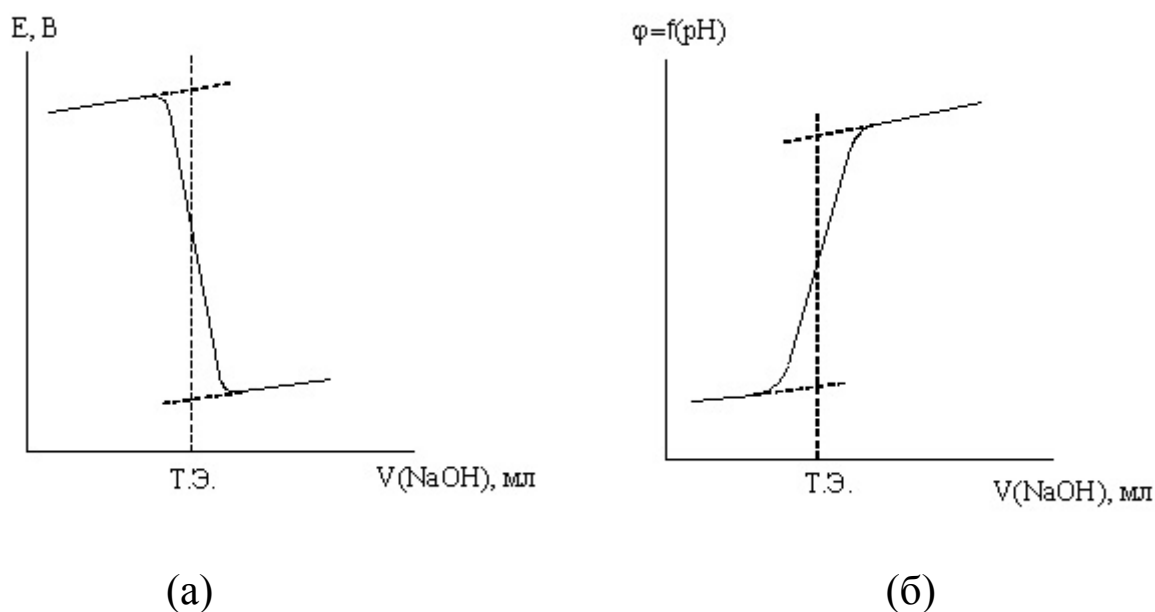


Рис. 5.11. Кривые потенциометрического титрования

Как видно, в ходе титрования происходит уменьшение ЭДС гальванического элемента или резкое увеличение потенциала индикаторного электрода. По кривым титрования можно определить точку эквивалентности: строят касательные к трем участкам кривой титрования; находят середину отрезка, опускают перпендикуляр на ось абсцисс и определяют число миллилитров прибавляемого титранта. Зная объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности, концентрацию титранта, можно рассчитать содержание анализируемого вещества во взятой пробе.

Потенциометрическое титрование может применяться не только для определения одного компонента, но и для дифференцированного титрования смеси кислот и оснований. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации в воде различаются не менее чем на четыре порядка. Если константы двух кислот в воде отличаются на 2–3 порядка, то они не могут быть раздельно оттитрованы в водной среде. На кривой титрования имеет место один скачок потенциала, когда обе кислоты оттитрованы совместно.

Существует группа растворителей (неводные), которые обладают дифференцирующим действием. Так, если константы двух кислот в водном растворе близки, то в среде дифференцирующего растворителя различие в величинах констант диссоциации увеличивается: константа диссоциации слабой кислоты уменьшается в большей степени. Например, определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано. Некоторые двухосновные кислоты не удается ступенчато оттитровать в воде, тогда как в среде кетонов на кривых титрования наблюдаются два скачка.

В общем случае дифференцирующее действие является результатом комплексного влияния свойств растворителя на константы диссоциации и отношение констант диссоциации электролитов. В каждом отдельном случае может преобладать то или иное действие растворителя на электролит: величина диэлектрической проницаемости (ϵ), сольватирующая способность, кислотно-основные свойства. Например, дифференцирующее действие ацетона объясняется очень низкими кислотно-основными свойствами.

Стеклянный электрод

Стеклянный электрод (рис. 5.12) представляет собой тонкостенный стеклянный шарик (1), заполненный раствором HCl (0,1М) либо буферным раствором (2). Внутри шарика помещают

вспомогательный хлорсеребряный электрод (3). Это устройство обычно закрывают защитной трубкой (4).

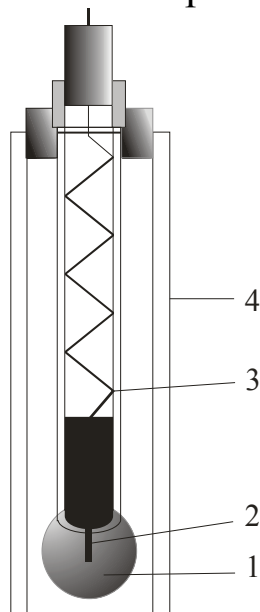


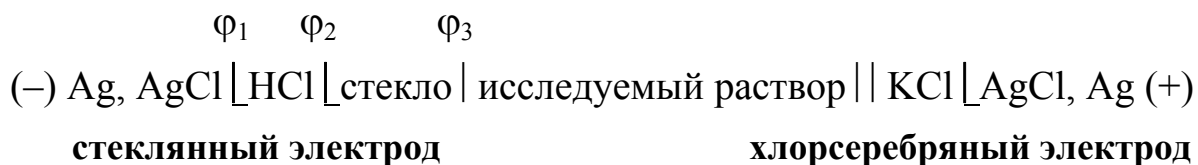
Рис. 5.12.
Стеклянный
электрод

Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивают в 0,1 М растворе HCl. При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения pH. Величина скачка потенциала на границе «раствор – внешняя поверхность мембраны стеклянного электрода» зависит от активности ионов водорода в исследуемом растворе.

От ранее рассмотренных электродов стеклянный электрод отличается тем, что в потенциалоопределяющей реакции электроны не принимают участия. Электродная реакция на стеклянном электроде представляет собой обмен ионами водорода между анализируемым раствором и стеклом (стеклянной мембраной):



Стеклянный электрод является ионообменным электродом. Для его изготовления используются специальные сорта ионитов. Переход иона водорода из одной фазы в другую эквивалентен переносу единицы заряда ($z = 1$). Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Потенциал стеклянного электрода включает три скачка:

φ_1 – скачок потенциала на границе раздела «металл внутреннего электрода – буферный раствор» (или 0,1 М НСl), $\varphi_1 = \text{const}$;

φ_2 – скачок потенциала на границе «буферный раствор (или 0,1 М НСl) – внутренняя поверхность мембраны» (стекло), $\varphi_2 = \text{const}$;

φ_3 – скачок потенциала на границе «внешняя поверхность мембраны (стекло) – исследуемый раствор», $\varphi_3 \neq \text{const}$.

Потенциал стеклянного электрода выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст.}}^0 + (RT/F) \ln (a_{\text{H}^+}).$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода ($\varphi_{\text{ст.}}^0$) зависит от сорта стекла мембраны, состава внутреннего раствора и температуры. Рассчитать его невозможно, так как он включает потенциал асимметрии, обусловленный различием электрохимических свойств внутренней и внешней поверхностей стеклянной мембраны. С целью уменьшения потенциала асимметрии стеклянный электрод вымачивают в 0,1М растворе НСl и после этого хранят в дистиллированной воде.

ЭДС гальванического элемента равна (при 25°C):

$$\begin{aligned} E = \varphi_{\text{правый}} - \varphi_{\text{левый}} &= \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{ст.}} = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{ст.}}^0 - (RT/F) \ln (a_{\text{H}^+}) = \\ &= \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{ст.}}^0 + 0,059 \text{pH}. \end{aligned}$$

Таким образом, стеклянный электрод является обратимым относительно ионов H^+ (электрод первого рода), его можно использовать для определения рН. Так как рассчитать $\varphi_{\text{ст.}}^0$ невозможно, эта операция заменяется настройкой приборов (рН-метров) по стандартным буферным растворам, так как шкала рН-метров проградуирована непосредственно в единицах рН.

При потенциометрическом титровании со стеклянным электродом не требуется калибровки последнего, так как отчет ведут не по шкале рН, а по шкале ЭДС.

Основные достоинства стеклянного электрода: простота работы, устойчивость к действию ядов, применимость в широкой области рН, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительной системе (так как электроны не участвуют в электродном процессе). К недос-

таткам относят хрупкость их конструкции и усложнение работы при переходе к сильно щелочным и сильно кислым растворам.

Примеры решения задач

Задача 1. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из медного (+0,34 В) и цинкового (−0,76 В) электродов. Запишите полуреакции, происходящие на каждом из электродов, а также общее уравнение реакции. Рассчитайте стандартную ЭДС, а также ЭДС, энергию Гиббса и константу равновесия реакции при следующих условиях: $a(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ М}$, $a(\text{Zn}^{2+}) = 2 \text{ М}$.

Решение. Составляем схему гальванического элемента



Анод (−): $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

Катод (+): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

Общая реакция: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

Потенциалы электродов при заданных значениях активности рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Cu}^{2+}) = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,31 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 2 = -0,75 \text{ В};$$

$$E = E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = 0,31 - (-0,75) = 1,06 \text{ В};$$

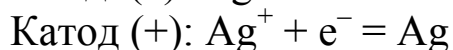
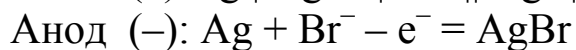
$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,06 = -204,6 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -204,6 \text{ кДж/моль};$$

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

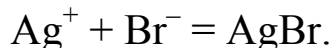
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{204,6 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298}\right) = 7,5 \cdot 10^{35}.$$

Задача 2. Определите произведение растворимости и растворимость бромида серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для бромсеребряного (+0,071 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.

Решение. Составим гальванический элемент из бромсеребряного и серебряного электродов:



В гальваническом элементе протекает реакция:



Константа равновесия этой реакции обратна $PP(\text{AgBr})$:

$$K = \frac{1}{PP(\text{AgBr})} = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right)$$

$$E^0 = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^0 = 0,799 - 0,071 = 0,728 \text{ В}$$

$$PP(\text{AgBr}) = \exp\left(-\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1 \cdot 96487 \cdot 0,728}{8,314 \cdot 298}\right) = 4,9 \cdot 10^{-13}.$$

Задачи

1. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из хлорного (+1,36 В) и водородного электродов. Запишите полуреакции, происходящие на каждом из электродов, а также общее уравнение реакции. Рассчитайте значения E^0 , E , ΔG и K_a при следующих условиях:

$$p(\text{Cl}_2) = 2 \text{ атм}, a(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ М}, p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}, a(\text{H}^+) = 0,001 \text{ М}.$$

2. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Pb}^{4+}|\text{Pb}^{2+}$, если известны стандартные электродные потенциалы $\text{Pb}^{4+}|\text{Pb}$ (+0,77 В), $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ (-0,13 В).

3. Определите произведение растворимости и растворимость бромида серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для хлорсеребряного (+0,222 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.

4. Определите стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, если стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен +1,69 В.

5. Определите константу нестойкости иона тетрахлороплатината(II) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ на основании значений стандартных электродных потенциалов:



6. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ при 25°C .

7. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Co} = \text{CoSO}_4 + \text{Zn}$ при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах.

8. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция $0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, равна 0,456 В при 298 К и 0,439 В при 293 К. Рассчитайте ΔG , ΔH и ΔS реакции.

9. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1,015 \text{ В}$ и температурный коэффициент ЭДС $= -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.

10. Изменение энтальпии реакции $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе, равно $-105,1 \text{ кДж/моль}$. ЭДС этого элемента равна 0,4901 В при 298,2 К. Рассчитайте ЭДС элемента при 293,2 К.

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. Укажите индикаторный электрод, применяемый на практике при потенциометрическом титровании кислот:

- | | |
|--------------------|-----------------|
| А. Хлорсеребряный. | Б. Водородный. |
| В. Стекланный. | Г. Каломельный. |

2. Укажите, сколько основных типов скачков потенциала возникает в гальванических элементах (назовите их причины):

- | | |
|----------|------------|
| А. Один. | Б. Два. |
| В. Три. | Г. Четыре. |

3. Назовите причины возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз «металл – раствор»:

- А. Различные концентрации электролитов.
- Б. Различие работ выхода электрона.
- В. Возникновение двойного электрического слоя.
- Г. Различие по виду растворенного вещества.

4. На хлорсеребряном электроде протекает реакция:

- А. $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$.
- Б. $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$.
- В. $Ox + z e^- = Red$.
- Г. $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- = Hg + Cl^-$.

5. Электрод сравнения для определения электродного потенциала:

- А. Хлорсеребряный.
- Б. Хингидронный.
- В. Каломельный.
- Г. Водородный.

Выберите несколько правильных ответов

1. Укажите причины возникновения диффузионного потенциала:

- А. Возникновение двойного электрического слоя.
- Б. Различные концентрации электролитов.
- В. Различие работ выхода электрона.
- Г. Различие по виду растворенного вещества.

2. Назовите электроды, обратимые относительно катионов водорода:

- А. Хингидронный.
- Б. Хлорсеребряный.
- В. Водородный.
- Г. Каломельный.
- Д. Кислородный.
- Е. Стекланный.

3. Укажите электроды второго рода:

- А. Кислородный.
- Б. Водородный.
- В. Хлорсеребряный.
- Г. Хингидронный.
- Д. Стекланный.
- Е. Хлорный.

4. Характеристика водородного электрода:

- А. Электрод не подвержен действию ядов.
- Б. Равновесие между электродом и раствором устанавливается в течение 20–30 мин.

- В.** Платина быстро отравляется каталитическими ядами.
Г. Равновесие между электродом и раствором устанавливается мгновенно.
Д. Работает в интервале рН от 0 до 14.
Е. В присутствии окислителей и восстановителей дает неверный результат.

5. Когда получают две точки эквивалентности при потенциометрическом титровании смеси двух кислот:

- А.** Растворителем служит вода.
Б. $K_{\text{д}}^{\text{сил.}} / K_{\text{д}}^{\text{слаб.}} > 10^4$.
В. Используют органический растворитель.
Г. $K_{\text{д}}^{\text{сил.}} / K_{\text{д}}^{\text{слаб.}} > 4$.

Установите соответствие

- I.** Электроды (элемент Якоби – Даниэля): Протекающий процесс:
1. Медный. **А.** Окисление.
2. Цинковый. **Б.** Восстановление.

- II.** Электрод: Схема:
1. Водородный. **А.** $\text{Ox, Red} \mid \text{Pt}$.
2. Хингидронный. **Б.** $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$.
В. $\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid \text{Pt}$.
Г. $\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-$.

- III.** Электрод: Протекающий процесс:
1. Каломельный. **А.** $\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$.
2. Стекланный. **Б.** $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{e}^- = \text{Hg} + \text{Cl}^-$.
В. $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$.
Г. $\text{H}^+_{\text{раствор}} \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{стекло}}$.

- IV.** Разность потенциалов на границе раздела: Причина возникновения:
1. Металл – раствор. **А.** Разные концентрации электролитов.
2. Металл – металл. **Б.** Работа выхода электрона.
В. Разные виды электролита.
Г. Двойной электрический слой.

- V.** Тип электрода: Тип электродной реакции:
1. Первого рода. **А.** Обмен анионом между электродом и раствором.
2. Второго рода. **Б.** Обмен катионом между электродом и раствором.

Вопросы для собеседования

1. Гальванический элемент. Скачки потенциала на границе раздела фаз. Причины возникновения разности потенциалов.
2. Двойной электрический слой. Диффузный потенциал.
3. Электродный потенциал. Типы электродов.
4. Формула Нернста для ЭДС и электродных потенциалов. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы.
5. Электроды сравнения. Измерение ЭДС.
6. Концентрационные элементы.
7. Окислительно-восстановительные электроды и цепи. Хингидронный электрод.
8. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование. Стекланный электрод.

6. Химическая кинетика и катализ

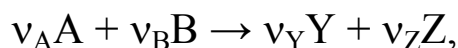
Далеко не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. Это связано с тем, что в термодинамике нет параметра времени, поэтому она не дает ответ, как скоро наступит данное состояние. Определение условий, при которых термодинамически возможные реакции будут протекать с достаточной скоростью, составляет одну из основных задач химической кинетики. В кинетике вводится фактор времени, который в термодинамике не рассматривается.

Химическая кинетика – учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени. Химическая кинетика – инструмент для установления механизма химических реакций, связи строения и реакционной способности реагирующих частиц.

6.1. Скорость химической реакции

Скорость простой гомогенной химической реакции W равна числу элементарных химических актов, протекающих в единице объема за единицу времени.

В замкнутой системе при постоянном объеме и равномерном распределении реагентов по всему объему реактора скорость химической реакции прямо пропорциональна изменению концентрации реагентов во времени. Следует различать скорость расходования реагента или образования продукта и скорость химической реакции. Если в системе протекает реакция в соответствии со стехиометрическим уравнением



то скорость этой реакции равна

$$W = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_Y} \frac{dC_Y}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \frac{dC_Z}{dt},$$

т. е. она не зависит от того, по какому веществу (А, В, Y, Z) экспериментатор следит за процессом. Только при стехиометрическом коэффициенте ν_A , равном единице, $W=W_A$. Стехиометрические коэффициенты должны сохраняться постоянными в ходе всего процесса, в противном случае необходимо принимать во внимание их изменение во времени, что может иметь место в случае сложных реакций.

Для сложных реакций следует различать скорость процесса в целом и скорость отдельных составляющих его стадий; скорость элементарной стадии может быть и больше и меньше скорости совокупного химического превращения. Скорость химической реакции выражается в моль/(л·с) или моль/(дм³·с), но может быть выражена и в других единицах.

Если реагенты неравномерно распределены по объему V, то реакция может протекать в разных точках реактора с разной скоростью. В этих случаях надо отличать истинную скорость реакции в данном микрообъеме $W(x, y, z) = dC(x, y, z)/dt$ от средней скорости

$$W = V^{-1} \int_0^V \frac{dC}{dt} dV.$$

Если система замкнута, но ее объем изменяется в ходе реакции (реакцию проводят при постоянном давлении), то концентрация будет изменяться за счет химической реакции и изменения объема системы. В этом случае для исходного вещества

$$W = -\frac{dC}{dt} - \frac{C_0}{V_0} \frac{dV}{dt}.$$

В сложной химической реакции, где участвуют активные промежуточные продукты, скорость реакции нельзя вычислять как скорость изменения концентрации промежуточного продукта.

6.2. Кинетическая классификация химических реакций

Вследствие огромного разнообразия химических реакций едва ли возможна их единая классификация. Деление реакций на группы возможно с различных точек зрения.

1. Простые и сложные химические реакции.

Простая (элементарная) **реакция** состоит из однотипных элементарных актов, например:



В простой химической реакции реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования промежуточных частиц. Простая реакция протекает без участия катализатора и не тормозится ингибиторами.

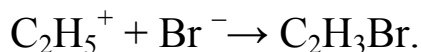
Сложная (многостадийная) **реакция** состоит из нескольких (иногда большого числа) простых реакций – элементарных стадий, связанных друг с другом через реагенты или продукты. Часто продукт одной стадии служит реагентом для других стадий, являясь промежуточным продуктом. Если промежуточный продукт очень быстро подвергается последующим превращениям, то он является лабильным промежуточным продуктом и обычно присутствует в системе в весьма низкой квазиравновесной концентрации.

2. С точки зрения числа частиц, вступающих в реакцию и образующихся в реакции, простые реакции делятся на моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Мономолекулярная реакция – простая реакция, в элементарном акте которой превращается одна частица (молекула, радикал, ион), например диссоциация пероксида по O – O-связи:



Бимолекулярная реакция – простая реакция, в которой превращаются две частицы (молекулы, радикалы, ионы), например:

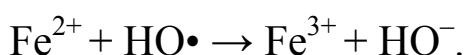
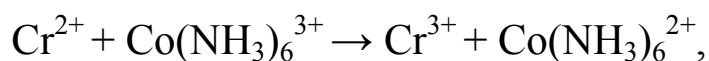


Тримолекулярная реакция протекает с участием трех частиц при их одновременном столкновении. Иногда бимолекулярное превращение происходит с участием третьей частицы. Например, рекомбинация атомов в газе всегда протекает в тройных столкновениях, так как только в этом случае достигается стабилизация двухатомной молекулы путем передачи энергии рекомбинации третьей частице:



3. В зависимости от того, как происходит перераспределение электронов и химических связей в химических реакциях, их можно разделить на окислительно-восстановительные, гомолитические, гетеролитические и синхронные.

Окислительно-восстановительная реакция – реакция, в которой один реагент (**восстановитель**) теряет, а другой (**окислитель**) приобретает один или два электрона, например:



Гомолитическими называют реакции, в которых разрыв химической связи сопровождается разъединением пары электронов, ее образующих, а возникновение новой связи протекает как соединение двух фрагментов, каждый из которых является носителем одного неспаренного электрона. В гомолитических реакциях всегда участвуют или образуются частицы с неспаренным электроном: свободные радикалы, ион-радикалы, сольватированный электрон.

Гетеролитическими называют реакции, в которых разрыв существующих и образование новых связей происходит с сохранением электронной пары (гетеролитически).

Гетеролиз (гетеролитический распад молекул) происходит по реакции типа:



4. Химические реакции часто осуществляются при воздействии того или иного физического агента на химическую систему.

Термическая реакция происходит при воздействии тепла, когда реагенты активируются только за счет теплового движения молекул. Реакция протекает *изотермически*, если в течение всего опыта $T = \text{const}$, и *неизотермически*, если температура меняется в ходе процесса; при отсутствии теплоотвода реакция идет *адиабатически*.

Фотохимические реакции протекают при воздействии света на химическую систему. Свет может вызвать диссоциацию молекул на радикалы (гомолитические реакции), ионизацию молекул с последующим превращением ионов, ион-радикалов и атомов с молекулами и друг с другом.

Электрохимические реакции происходят в объеме и на поверхности электродов при пропускании через систему (раствор или твердую фазу) электрического тока.

Механохимические реакции возникают в твердом теле при его механическом разрушении, включают распад молекул на свободные радикалы и ионизацию молекул.

5. Химические реакции различаются по фазовому состоянию реагирующей системы.

Гомофазная реакция протекает в одной фазе, гомофазные реакции делятся на *газофазные* (в газовой фазе), *жидкофазные* (в жидкой фазе) и *твердофазные* (в твердой фазе, но не сопровождаются образованием новой фазы).

Гетерофазная реакция возникает на границе раздела двух фаз (газ – жидкость, жидкость – жидкость, газ – твердое тело, жидкость – твердое тело, твердое тело – твердое тело). Гетерофазными являются реакции превращения твердых тел, сопровождающиеся образованием новой фазы.

6. В зависимости от того, какие реагенты вступают в реакции, простые реакции делят на *молекулярные* (участвуют только молекулы), *радикальные* (по крайней мере, один из реагентов – атом, свободный радикал или ион-радикал), *ионные* (один или более ионов), *реакции возбужденных молекул* (в фотохимических процессах), *реакции сольватированного электрона*, *реакции с участием комплексов*.

7. Сложные реакции по способу, которым простые реакции сочленяются в сложный химический процесс, можно разделить на *обратимые* (равновесные), *параллельные* (включая *конкурирующие*), *последовательные*, *последовательно-параллельные*, *последовательные с обратимыми стадиями*, *сопряженные* и *самосопряженные* реакции.

По линии катализатора сложные реакции можно разделить на *некаталитические*, *каталитические* (катализатор участвует в процессе с самого начала его проведения) и *автокаталитические* (катализатор образуется в качестве конечного или промежуточного продукта).

Особое место среди сложных реакций занимают *цепные реакции*, проходящие с участием активных промежуточных частиц

(атомов, свободных радикалов, возбужденных молекул, нестабильных ионов) в циклически повторяющихся стадиях, например цепная реакция хлора с водородом.

С точки зрения участия ингибитора сложные реакции делят на *неингибированные*, *ингибированные* (ингибитор присутствует в исходной смеси), *автоингибированные* (ингибитор образуется в ходе реакции).

8. Возможно деление реакций (простых и сложных) по скорости их протекания на *медленные* и *быстрые*. Скорость быстрых (*диффузионно-контролируемых*) реакций зависит от скорости встреч частиц-реагентов. Медленные реакции лимитируются химическим взаимодействием частиц, которое протекает значительно медленнее скорости диффузии (встречи) реагентов.

6.3. Формулировка закона действия масс

Если в элементарном акте простой реакции участвуют две частицы ($A+B \rightarrow \text{продукты}$), то число элементарных актов будет прямо пропорционально числу встреч частиц А и В, а это число в единице объема за единицу времени прямо пропорционально произведению $C_A \cdot C_B$. Следовательно, для бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$, $W \sim C_A C_B$.

Закон действия масс: скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции ($n_A A + n_B B \rightarrow \text{продукты}$) кинетическое уравнение имеет вид:

$$W = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \text{ или } W = k \Pi C_i^{n_i},$$

где Π – символ произведения; C_i – концентрация i -го реагента; k – константа скорости реакции.

Закон действия масс выполняется при определенных условиях:

1. Химическая реакция протекает только за счет энергии теплового движения молекул. Если реакцию вызывают свет, электрический ток или проникающее излучение, то закон действия масс видоизменяется, скорость превращения зависит не только от C_A , C_B и т. д., но и от характера подводимой энергии и ее количества.

2. Протекание реакции не нарушает равновесное (максвелл-больцмановское) распределение энергии по степеням свободы реагирующих частиц. Это условие выполняется в тех случаях, когда скорость передачи энергии (поступательной, вращательной, колебательной) от частицы к частице много больше скорости химического превращения. Нарушения этого условия отражаются на кинетике реакции. Например, мономолекулярная реакция протекает по закону бимолекулярной реакции, если процесс лимитируется передачей энергии.

3. Реагенты равномерно распределены по объему реактора.

4. Изменение концентраций реагентов не меняет свойств среды и физического состояния частиц реагентов. Это условие часто нарушается для жидкофазных реакций с участием ионов и полярных молекул. Изменение концентрации реагента, диссоциирующего на ионы, может изменить ионную силу и pH раствора, что отразится на скорости реакции.

Порядок реакции по данному реагенту (частный порядок) равен показателю степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение для скорости реакции. Например, в реакции, скорость которой $W = kC_A^{n_A}$, порядок реакции по реагенту А равен n_A . Для простой реакции порядок по данному реагенту равен числу частиц реагента, участвующих в одном элементарном акте, и совпадает с молекулярностью реакции. Так, для реакции $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ порядок реакции по Cl_2 равен 1, а по $NO - 2$.

Общий порядок реакции (n) равен сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение для скорости реакции.

Если $W = k \prod C_i^{n_i}$, то $n = \sum n_i$. Для простой реакции общий порядок – это число всех частиц, участвующих в одном элементарном акте. Для реакции $2NO + Cl_2$ общий порядок реакции равен 3.

Порядок реакции имеет несколько различные смыслы для простых и сложных реакций. Порядок простой реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте; он всегда положителен и целочислен. Если сложная реакция представляет собой ряд последовательных стадий, из которых первая определяет скорость всего процесса, то порядок суммарной реакции обычно

равен порядку этой определяющей скорости стадии. В общем случае порядок сложной реакции может быть целочисленным, дробным, переменным и даже отрицательным (для автокаталитических и цепных автоиницированных процессов).

6.4. Реакции различных порядков

Скорость реакции первого порядка $A \rightarrow Z$ прямо пропорциональна концентрации реагента:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_A.$$

Кинетические кривые изменения C_A и C_Z описывают формулами

$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \text{ или } \ln C_A = \ln C_{A0} - kt,$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}.$$

размерность константы – [время⁻¹]

$$C_Z = C_{Z0} + C_{A0}(1 - e^{-kt}),$$

где $C_A = C_{A0}$ и $C_Z = C_{Z0}$ при $t=0$.

Период полупревращения $\tau_{1/2} = \ln 2/k = 0,69/k$, т. е. не зависит от исходной концентрации реагента и является характеристикой реакции первого порядка.

Для **бимолекулярной реакции второго порядка** $A + B \xrightarrow{k} Z$, если сходные концентрации реагентов равны, $C_A = C_B$:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_Z}{dt} = kC_A^2 \text{ и } k = \frac{1}{2t}(C_A^{-1} - C_{A0}^{-1}),$$

размерность – [концентрация⁻¹·время⁻¹]

или $C_A = C_B = C_{A0}(1 + 2C_{A0}kt)^{-1}$, если $t=0$, $C_A = C_{A0}$, $C_B = C_{B0}$ и $C_Z = C_{Z0}$. Скорость реакции $W_A = W_B = W_Z = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 + 2C_{A0}kt)^{-2}$.

Период полупревращения $\tau_{1/2} = 1/2C_{A0}k$, т. е. тем меньше, чем больше C_{A0} .

Скорость химической реакции нулевого порядка не зависит от концентрации реагирующих веществ (реакции на границе раздела фаз, лимитирующим является процесс диффузии):

$$-\frac{dC}{dt} = kC^0; \text{ или } -dc = k dt.$$

Интегрируем, получаем: $-C = kt + \text{const}$.

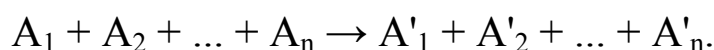
При $t = 0 \rightarrow \text{const} = -C_0$. Получаем: $-C = kt - C_0$;

$$k = (C_0 - C) / t = x/t,$$

размерность – [концентрация время⁻¹].

Период полураспада: $\tau_{1/2} = C_0 / 2k$.

Выведем общее выражение константы скорости для реакции n-го порядка



Если условиями реакции являются постоянство объема системы V и равенство числа молей каждого участника реакции в исходный момент, то дифференциальное уравнение скорости запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n, \quad (1)$$

где x – степень превращения, a – начальная концентрация,

$$k = \frac{k'}{V^{n-1}}. \quad (2)$$

Как видно из выражения (2), k зависит от общего объема V . Так как объем идеального газа по закону Бойля – Мариотта при постоянной температуре обратно пропорционален давлению, то

$$k \sim p^{n-1}.$$

Согласно (2) для реакций первого порядка количество реагирующего в единицу времени вещества не зависит от общего давления, для бимолекулярных реакций – прямо пропорционально общему давлению, а для тримолекулярных – прямо пропорционально квадрату общего давления и т. д.

Разделяя переменные и интегрируя (1) в пределах от 0 до t и соответственно от 0 до x

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt, \quad (3)$$

получим

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{n-1} \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}}. \quad (4)$$

Подставляя $x = a/2$ и $t = \tau$ (где τ имеет смысл времени полураспада), находим:

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}. \quad (5)$$

Т. е. время полураспада обратно пропорционально количеству исходного вещества, взятому в степени, на единицу меньшей, чем порядок реакции. Эта зависимость может быть положена в основу метода определения порядка реакции. Так, логарифмируя (5), получим

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg a. \quad (6)$$

В координатах $\lg \tau - \lg a$ это уравнение выражается прямой, представленной на рис. 6.1.

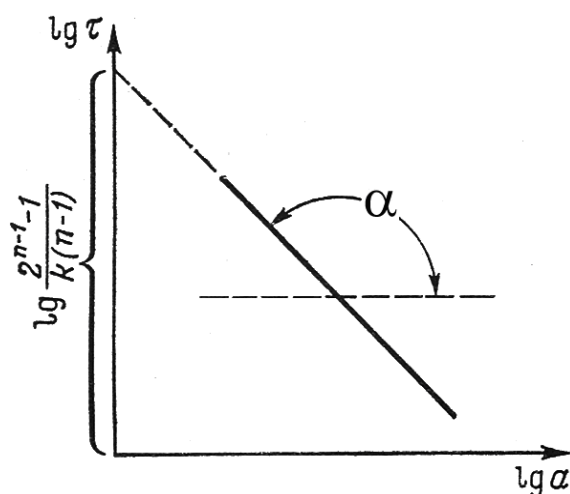


Рис. 6.1. Зависимость $\lg \tau - \lg a$

$$\operatorname{tg} \alpha = n-1$$

6.5. Методы определения порядка реакции

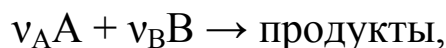
1. Порядок реакции n_A по данному реагенту A можно определить, взяв остальные реагенты в таком избытке, что их изменением в ходе опыта можно пренебречь.

В этом случае

$$W = k' C_A^{n_A},$$
$$k' = v_A k C_{B_0}^{n_B}.$$

Чтобы найти общий порядок реакции $n = n_A + n_B$, целесообразно взять реагенты в стехиометрическом соотношении.

Если стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



а кинетическое уравнение – $n_A A + n_B B \rightarrow \text{продукты}$,
то при

$$C_{A_0}/C_{B_0} = W_A/W_B,$$
$$W_A = k v_A C_A^{n_A} \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{n_B} = k' C_A^n,$$
$$k' = W_A (W_B/W_A)^{n_B} k.$$

2. Определение (n) по кинетической кривой расходования исходного вещества (метод Пауэлла).

В общем случае

$$-dC_A/dt = k' C_A^n,$$

где $k' = k v_A C_{B_0}^{n_B}$.

Широко используют такой прием: по экспериментальным данным строят зависимость в координатах $f(x) - t$, где вид $f(x)$ соответствует конкретному (n).

Например, для $n=1$ должна выполняться линейная зависимость в координатах $\lg x - t$, для $n=2$ – в координатах $x^{-1} - t$ и т. д. Для надежного определения порядка реакции необходимо вести реакцию на достаточную глубину (см. рис. 6.2).

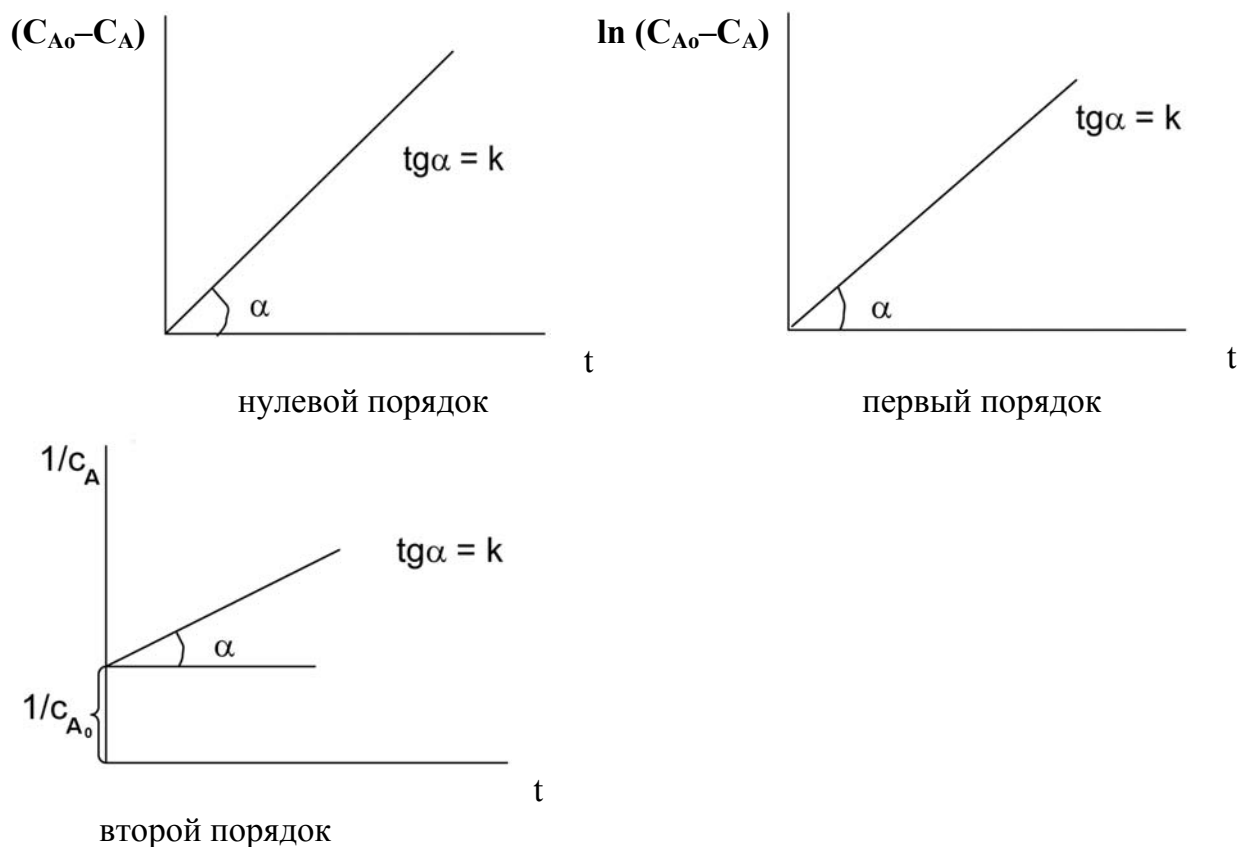


Рис. 6.2. Изменение концентрации во времени для реакций различных порядков

3. По времени превращения на $1/p$ часть.

Время превращения вещества на $1/p$ часть $t_{1/p}$ однозначно связано с C_0 и n :

если $n = 1$, то

$$t_{1/p} = 2,3k \lg [p/(p-1)];$$

если $n \neq 1$, то

$$t_{1/p} = \left[\left(\frac{p}{p-1} \right)^{n-1} - 1 \right] C_0^{-(n-1)} k^{-1} / (n-1).$$

4. Если провести серию опытов с разными C_0 , то порядок реакции находят из графика (метод Нойса и Оствальда):

$$\lg \frac{t_{1/p}}{t'_{1/p}} = (n-1) \lg \frac{C'_0}{C_0}.$$

Можно использовать и один опыт, измерив C_0 при разных t :

$$\frac{t_{1/p}}{t_{1/q}} = \frac{[p/(p-1)]^{n-1} - 1}{[q/(q-1)]^{n-1} - 1}.$$

5. По зависимости начальной скорости реакции от исходной концентрации реагента.

Начальная скорость реакции прямо пропорциональна C_0 . Проведя серию опытов с разными исходными концентрациями реагента, строят логарифмическую анаморфозу:

$$\lg W_0 = \text{const} + n \lg C_{A0},$$

затем по наклону прямой находят порядок реакции

$$n = \Delta \lg W / \lg C_0.$$

Для надежного определения порядка реакции необходимо менять C_A в достаточно широком диапазоне. Например, если проведены два опыта, в которых концентрации реагента отличаются в два раза, а ошибка в измерении скорости составляет 5 %, то средняя ошибка в определении n равна 22 %.

6. По зависимости изменяющейся во времени скорости реакции от концентрации реагента (метод Вант-Гоффа).

В процессе реакции расходуется реагент и уменьшается скорость реакции, причем скорость реакции в данный момент W_t однозначно связана с концентрацией вещества C_t :

$$\lg W_t = \text{const} + n \lg C_t.$$

Для нахождения порядка реакции определяют в различные моменты времени скорость реакции W_t и концентрацию реагента C_t и, построив логарифмическую анаморфозу, находят (n).

6.6. Константа скорости химической реакции

Согласно закону действия масс скорость простой реакции равна

$$W = k \prod_i C_i^{n_i}.$$

Константа скорости реакции (k) – коэффициент пропорциональности между скоростью химической реакции и произведением концентраций реагирующих веществ. Константа скорости численно равна скорости химической реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице: $W = k$ при $C_A = C_B = 1$.

Если реакция А с В по своему механизму сложная (в ней участвуют активные промежуточные продукты, катализатор и т. д.), подчиняется уравнению $W = k \prod_i C_i^{n_i}$, то k называют *эффективной константой скорости реакции*; ИУРАС рекомендует называть k в этом случае *коэффициентом скорости реакции*.

Часто реакцию проводят в условиях, когда концентрации всех реагентов, кроме одного, взяты в избытке и в ходе опыта практически не меняются. В этом случае

$$W = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} = k_{\text{набл}} C_A^{n_A},$$

а коэффициент $k_{\text{набл}} = k C_B^{n_B}$ называют *эффективной, или наблюдаемой, константой скорости реакции* при $C_B \gg C_A$.

Для случая $n_A=1$ такой коэффициент часто называют коэффициентом скорости реакции псевдопервого порядка. Константа скорости реакции порядка n имеет размерность: $(\text{время})^{-1} \cdot (\text{концентрация})^{-(n-1)}$. Численное значение зависит от единиц, выбранных для измерения времени и концентрации.

Существует ряд методов вычисления константы скорости химической реакции.

По кинетической кривой. Если $n=1$, то $k = t^{-1} \ln 10 \cdot \lg (C_{A0}/C_A)$. Если суммарный порядок реакции – n , а порядок реакции по данному компоненту равен 1 и все реагенты, кроме А, взяты в избытке, то

$$k = \ln 10 \lg (C_{A0}/C_A) / t \prod_{i=2}^n C_{i0}.$$

Для реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$ k находят из уравнения

$$k = \frac{\ln 10}{t(C_{A0} - C_{B0})} \left(\lg \frac{C_A}{C_B} - \lg \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \right).$$

По периоду полупревращения. Период полупревращения однозначно связан с константой скорости и исходной концентрацией реагента, что позволяет вычислить k . Так, для реакции первого порядка $k = \ln 2 / \tau_{1/2}$, для реакции второго порядка $k = C_0^{-1} \tau_{1/2}$ и т. д.

По начальной скорости реакции. Поскольку в начальный момент времени расходование реагентов незначительно, то

$$W = k \prod_i C_{i_0}^{n_i} \text{ и } k = W / \prod_i C_{i_0}^{n_i}.$$

По изменению скорости реакции во времени. Измерив концентрации реагентов в момент времени t' и t'' (C' и C''), можно вычислить среднюю скорость реакции и найти k , при $\nu=1$ имеем

$$\overline{W} = \frac{C' - C''}{t'' - t'}, \quad \overline{C} = \frac{1}{2}(C' + C''), \quad k = \overline{W} / \overline{C}^n.$$

6.7. Уравнение Аррениуса. Энергия активации

Превращение исходных частиц в продукты реакции, как правило, связано с преодолением потенциального барьера, который называют **энергией активации химической реакции (E)**.

Наличие потенциального барьера обусловлено тем, что каждая частица (молекула, радикал, ион) – энергетически более или менее устойчивое образование. Перестройка реагирующих частиц требует разрыва или ослабления отдельных химических связей, на что необходимо затратить энергию. Доля частиц с энергией больше E равна $e^{-E/RT}$ (закон Больцмана). В химическом превращении участвуют только такие частицы, энергия которых больше E , поэтому константа скорости реакции $k \sim e^{-E/RT}$. Впервые зависимость k от T выведена С. А. Аррениусом из экспериментальных данных. Она имеет вид

$$k = Ae^{-E/RT}, \text{ или } \lg k = \lg A - \frac{E}{2,3R T}.$$

В эту формулу входят два параметра: энергия активации E и предэкспоненциальный множитель (предэкспонента) A . Энергия активации есть тот минимальный избыток энергии, которым должна обладать частица (или пара реагирующих частиц), чтобы вступить в химическую реакцию. Экспонента $e^{-E/RT}$ представляет собой долю активных частиц или активных столкновений частиц, приводящих к реакции. *Предэкспоненту* A можно рассматривать как константу скорости, с которой реагируют активные частицы. Как нетрудно видеть, $k = A$ при $E = 0$ и $k \rightarrow A$ при $T \rightarrow \infty$.

Закон Аррениуса можно вывести теоретически из термодинамики химического равновесия при следующих предположениях:

1) превращению молекулы А в продукты предшествует ее переход в активную модификацию, что требует затраты энергии Е;

2) эта активная модификация молекул $A_{\text{акт}}$ образуется по обратимому процессу: $A \leftrightarrow A_{\text{акт}}$,

$K_{\text{акт}} = [A]_{\text{акт}} / [A]$; где $K_{\text{акт}}$ – константа равновесия;

3) концентрация активной модификации молекул А очень мала, так что их образование практически не меняет концентрацию исходных молекул, поэтому $A_{\text{акт}} = K_{\text{акт}}[A]$;

4) активная модификация превращается в конечный продукт со скоростью, не зависящей от температуры, т. е. константа скорости химической реакции

$$k = \text{const}[A]_{\text{акт}} = \text{const} \cdot K_{\text{акт}}[A];$$

поскольку, согласно термодинамике, $d \ln K_{\text{акт}} / dT = + E / RT^2$,

$$d \ln k / dT = d \ln K_{\text{акт}} / dT = E / RT^2, \text{ или}$$

$$\ln k = - (E/RT) + \text{const}.$$

Положив $\text{const} = \ln A$, где А – постоянная, не зависящая от температуры, имеем

$$\ln k = \ln A - (E/RT), \text{ или } k = A e^{-E/RT}.$$

Из этого вывода ясны условия, при которых простая химическая реакция следует закону Аррениуса. Во-первых, активация молекул происходит только за счет тепловой энергии. Если молекулы возбуждаются светом, заряженными частицами и т. д., то закон Аррениуса может не выполняться. Во-вторых, протекание реакции не должно нарушать равновесного распределения энергии по степеням свободы реагирующих частиц (условие 2).

Зависимость скорости реакции от температуры иногда выражают через температурный коэффициент. Температурный коэффициент $\alpha(T)$ показывает, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при увеличении температуры на 10 К:

$$\alpha(T) = \frac{W(T+10)}{W(T)};$$

$$E = 0,1 T(T+10) R \ln \alpha(T).$$

Для некоторых элементарных реакций, таких как рекомбинация атомов, радикалов и ионов, $E \cong 0$.

При избытке реагента В схема (б) будет подчиняться кинетическим уравнениям схемы (а).

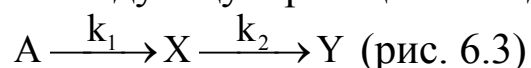
6.8.3. Конкурирующие реакции

В конкурирующих реакциях одно вещество реагирует параллельно с несколькими реагентами, которые таким образом конкурируют друг с другом. Такие реакции широко используются для измерения отношений констант скорости реакций.

1. $A \xrightarrow{k_1} X$; $A + B \xrightarrow{k_2} Y$.
2. $A + B \xrightarrow{k_1} X$; $A + C \xrightarrow{k_2} Y$.

6.8.4. Последовательные реакции

В последовательных реакциях продукт одной реакции вступает в следующую реакцию и т. д.



$$-dC_A/dt = k_1 C_A, \quad C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}, \quad dC_X/dt = k_1 C_A - k_2 C_X,$$

$$C_X = \frac{k_1 C_A}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

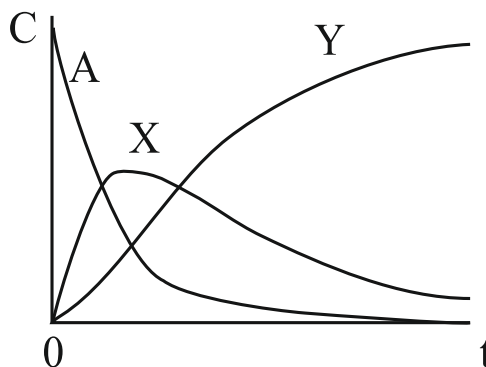


Рис. 6.3. Кинетические кривые продуктов в простой последовательной реакции $A \rightarrow X \rightarrow Y$

6.8.5. Квазистационарные концентрации

Широко распространены реакции, в которых образуются и реагируют активные промежуточные частицы: атомы, свободные радикалы, лабильные комплексы, химически активные ионы и

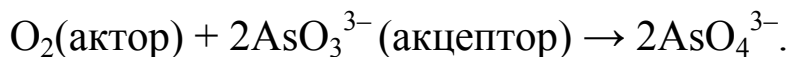
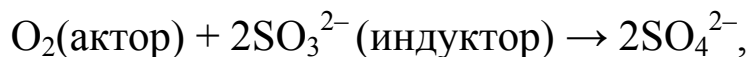
ионы-радикалы. Эти частицы настолько активно вступают в реакцию, что в системе очень быстро устанавливается динамическое равновесие. Начиная с некоторого времени – времени установления динамического равновесия – концентрация таких активных частиц квазистационарна, т. е. очень близка к концентрации, которая определяется равенством скоростей образования и расходования этих частиц.

6.8.6. Сопряженные реакции

Химическая индукция – явление, когда одна химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в системе другой химической реакции, не осуществимой в отсутствие первой. Две реакции, из которых одна индуцирует протекание другой, называют *сопряженными*. Примером сопряженной реакции может служить совместное окисление молекулярным кислородом сульфит- и арсенит-ионов. Сульфит-ион в водном растворе окисляется кислородом; арсенит-ион не окисляется. Однако если в водном растворе присутствуют и сульфит- и арсенит-ионы, то происходит их совместное окисление, т. е. окисление сульфит-иона индуцирует окисление арсенит-иона.

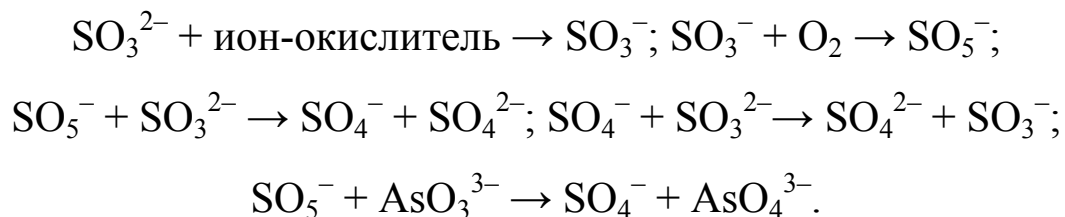
Вещество, которое, реагируя с одним из исходных веществ, индуцирует превращение другого, называют *индуктором* (I); исходное вещество, самопроизвольно реагирующее с индуктором, – *актором* (A), а вещество, вступающее в реакцию с актором только в присутствии индуктора, – *акцептором* (C).

В приведенном примере эти роли распределяются следующим образом:



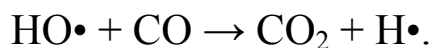
Причина химической индукции – возникновение в процессе реакции активных частиц, которые взаимодействуют как с индуктором, так и с акцептором, вызывая расходование последнего. Такими активными промежуточными продуктами могут быть свободные радикалы, промежуточные окисленные формы ионов, лабильные комплексы и т. д. В приведенном примере в качестве

такого активного промежуточного продукта выступает ион-радикал:



Последняя реакция и обуславливает индукцию.

Реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ идет только при достаточно высоких температурах. В системе, где протекает реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, окисляется и СО. Здесь O_2 – актор; H_2 – индуктор; СО – акцептор. Индукция обусловлена образованием радикала гидроксила в цепной реакции окисления водорода, который окисляет СО:



Количественной мерой химической индукции служит **фактор индукции** (Φ), представляющий собой отношение скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора: $\Phi = W_A/W_I$.

6.8.7. Цепные реакции

Открыты в 1913 г. М. Боденштейном. Последующее открытие Н. Н. Семеновым разветвленных цепных реакций (1926–1927 гг.) было отмечено Нобелевской премией в 1956 г. (совместно с С. Хиншельвудом). Важное место в этой химии занимают разнообразные цепные радикальные реакции. Свободно-радикальные реакции играют важную роль в таких технологических процессах, как получение полимеров, сополимеров и олигомеров, крекинг, окисление и хлорирование углеводородов. Окислительные процессы приводят к старению полимеров. Радикальные процессы протекают в живом организме.

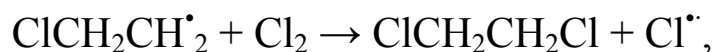
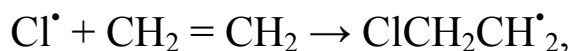
6.8.7.1. Неразветвленные цепные реакции

Цепная реакция состоит, как правило, из большого числа элементарных стадий. Эти стадии, в зависимости от их роли и места в совокупном цепном процессе, делят на стадии *зарождения, продолжения и обрыва цепей*.

Зарождение цепи. Для осуществления цепного процесса необходимо непрерывное генерирование в системе свободных радикалов. Элементарные реакции, или физические процессы образования свободных радикалов из молекул называются стадиями зарождения цепей.

Продолжение цепи. Цепная реакция может возникнуть в таких реагентах, где свободный радикал или атом вызывает цикл превращений с регенерацией исходной радикальной формы.

Например, в смеси хлора с этиленом реализуется последовательность реакций:



в результате которой хлор и этилен превращаются в дихлорэтан с регенерацией атома хлора, начинающего цепной процесс. Цикл радикальных реакций, в которых сохраняется свободная валентность, а реагенты превращаются в продукты и регенерируется исходный радикал (атом), начинающий этот процесс, и является *звеном цепной реакции*.

Обрыв цепей. Реакция (или совокупность реакций), в результате которой погибают ведущие цепную реакцию радикалы, называется стадией обрыва цепей.

Длина цепи n. От соотношения скорости реакций продолжения и обрыва цепей зависит такая важная характеристика цепного процесса, как длина цепи. Длина цепи представляет собой среднее число звеньев, приходящихся на каждый радикал (атом), инициирующий цепную реакцию. Длина цепи показывает, сколько раз (в среднем) успевает регенерироваться данный атом или радикал с момента зарождения цепи до его обрыва.

Лимитирующая стадия продолжения цепи. В тех случаях, когда продолжение цепи состоит из двух или более стадий, ведущие цепь активные центры обычно различаются по своей активности. Лимитирующей является такая стадия продолжения цепи, в которой участвует активный центр, ответственный за гибель цепей. Обычно это центр, наименее активный в продолжении цепи. С изменением соотношения концентраций реагентов меняется соотношение между концентрациями активных цен-

тров, а это может привести к смене лимитирующей стадии. Лимитирующая стадия зависит и от температуры.

6.8.7.2. Разветвленные цепные реакции

Цепная реакция является разветвленной, если в ней протекает такая стадия, в которой один радикал или атом генерирует образование нескольких атомов и радикалов. В результате при благоприятных условиях в ходе реакции нарастает концентрация активных центров и, соответственно, увеличивается скорость реакции. Это часто приводит к воспламенению или взрыву. Если разветвление происходит в результате взаимодействия атома (радикала) с молекулой, то в силу сохранения нечетного числа электронов в радикальных реакциях в системе из одной возникают 3 частицы с неспаренным электроном (в общем случае $2n + 1$).

Важной кинетической особенностью разветвленных цепных реакций, которая отличает их от других реакций, в том числе и цепных, являются критические, или предельные, явления.

Для систем, которые превращаются по механизму цепных разветвленных реакций, характерно наличие условий, когда реакция протекает быстро, часто со взрывом. Переход от одного режима к другому происходит при незначительном изменении условий в области критического их значения.

В цепной неразветвленной реакции концентрация активных центров n зависит только от скоростей инициирования W_i и обрыва W_t

$$W_t = gn,$$

где g – удельная скорость обрыва цепей,

$$n = W_i/g.$$

В цепной разветвленной реакции ситуация принципиально иная. Акты разветвления обеспечивают возможность прогрессивного увеличения концентрации активных центров во времени.

При обрыве и разветвлении цепей по реакции 1-го порядка с удельными скоростями g и f соответственно скорость изменения концентрации активных центров n описывается уравнением:

$$dn/dt = W_i - (g - f)n.$$

Возможны два принципиально различных режима протекания реакции.

Квазистационарный, когда $g > f$, т. е. обрыв преобладает над разветвлением; тогда

$$n = W_i / (g - f) = \text{const}, \text{ начиная с } t > (g - f)^{-1},$$

нестационарный, когда $f > g$, т. е. преобладает разветвление.

В этом случае концентрация активных центров непрерывно нарастает во времени, и если не принимать во внимание расходования реагентов и изменения во времени W_i и f , то

$$n = W_i (f - g)^{-1} (e^{(f-g)t} - 1).$$

Критическим условием перехода системы из одного состояния в другое является равенство $f = g$. Таким образом, цепная реакция с разветвлением протекает как *самоускоряющийся* процесс только тогда, когда активные центры быстрее вступают в акты разветвления, чем в акты обрыва.

6.9. Теории химической кинетики

Основная задача теорий химической кинетики – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

Для теоретического расчета констант скоростей используют две теории: 1) теорию активных соударений, или теорию бимолекулярных реакций Аррениуса (1889 г.); 2) метод активированного комплекса, или теорию переходного состояния (Эйринг и Поляни, 1935 г.).

6.9.1. Теория активных соударений

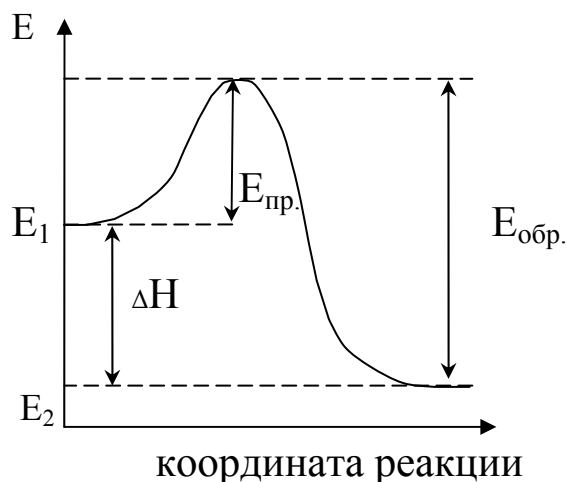
Теория соударений основана на подсчете числа столкновений между реагирующими частицами, которые представляются в виде упругих шаров. Предполагается, что столкновение приведет к реакции, если выполняются два условия:

1) поступательная энергия частиц превышает энергию активации E_A ;

2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Первое условие вводит в выражение для константы скорости множитель $\exp(-E_a/RT)$, который равен доле активных столкновений в общем числе столкновений. Второе условие дает так называемый стерический множитель P – константу, характерную для данной реакции (см. ниже).

Пример: Энергетическая диаграмма условной экзотермической реакции.



E_1 – средняя энергия исходных частиц,

E_2 – средняя энергия конечных частиц,

ΔH – тепловой эффект, $\Delta H = E_2 - E_1 < 0$,

$E_{пр.}$ и $E_{обр.}$ – энергии активации прямой и обратной реакции соответственно.

Чем больше разница в этих энергиях, тем сильнее равновесие сминуто в сторону реакции с меньшим значением E .

Кинетическое уравнение для бимолекулярной реакции:

$A + B \rightarrow \text{продукты}$.

Если скорость реакции и число активных соударений выразить в одинаковой размерности, то их можно приравнять.

$W = Z_A$ – число активных соударений.

$$Z_A = Z_0 \cdot e^{-E_{оп}/RT}$$

$E_{оп}$ – опытное значение E_a ; Z_0 – общее число соударений.

Запишем для данной реакции закон действующих масс:

$$W = k \cdot C_A \cdot C_B.$$

Тогда:

$$Z_A = k \cdot C_A C_B; \text{ и } k \cdot C_A \cdot C_B = Z_0 \cdot e^{-E_{\text{оп}}/RT}.$$

При $C_A = C_B = 1$,

$$k = Z_0 \cdot e^{-E_{\text{оп}}/RT},$$

где Z_0 – общее число соударений при единичных концентрациях реагирующих частиц.

По этому уравнению можно было бы теоретически вычислить константу скорости, однако теория имеет упрощенный характер, представляющий, что соударение молекул протекает по закону столкновения упругих шаров. На самом деле это не так, и уравнение справедливо для очень простых молекул. Поэтому в него вводится эмпирический параметр P – стерический фактор, который учитывает вероятность благоприятного соударения молекул сложной конфигурации:

$$k = PZ_0 \cdot e^{-E_{\text{оп}}/RT}$$

$$P = 1 \dots 10^{-8}$$

По уравнению Аррениуса $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

Опытное значение энергии активации связано с аррениусовской или истинной, энергией активации соотношением:

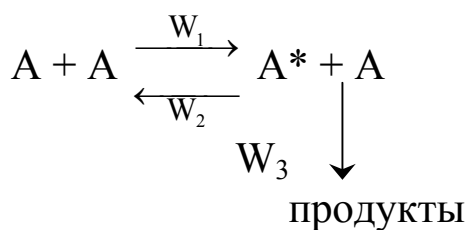
$$E_{\text{оп}} = E_a - RT/2.$$

Во многих случаях величиной $RT/2$ можно пренебречь. Тогда $A = P \cdot Z$.

Схема мономолекулярной реакции на основании теории активных соударений. Исходя из сказанного любая реакция, в том числе и мономолекулярная, должна идти по 2-му порядку, так как для ее прохождения необходимо столкновение двух частиц. На самом деле многие мономолекулярные реакции имеют 1-й порядок, при этом порядок одной и той же реакции может меняться от 1-го до 2-го при изменении давления или концентрации.

Для объяснения в 1922 г. Ф. Линдеманом был предложен следующий механизм.

Схема Линдемана. В результате соударений молекулы могут не только активироваться, но и терять энергию при последующих соударениях, и механизм мономолекулярной реакции рассматривается как двустадийный:



В результате благоприятного столкновения 2-х молекул А со скоростью W_1 образуется активная молекула A^* , которая, в свою очередь, может распадаться на продукты со скоростью W_3 либо в результате неблагоприятного соударения с молекулой А дезактивироваться (скорость W_2):

$$W_1 = k_1 C_A^2,$$

$$W_2 = k_2 C_{A^*} \cdot C_A,$$

$$W_3 = k_3 C_{A^*}.$$

Для стационарного процесса $W_1 = W_2 + W_3$.
Или $k_1 C^2 = k_2 C^* \cdot C + k_3 C^* = C^* (k_2 C + k_3)$, откуда

$$C^* = k_1 C^2 / (k_2 C + k_3),$$

где C^* – концентрация активных молекул.

Подставим в значение W_3 :

$$W_3 = k_3 k_1 C^2 / (k_2 C + k_3).$$

Предельные случаи:

1. С или Р мало:

$$k_2 C \ll k_3, \text{ т. е. } k_2 C \approx 0, W_3 = k_1 C^2.$$

Ввиду низкой концентрации (давления) молекулы соударяются редко, и лимитирующей будет 1-я стадия, реакция протекает по 2-му порядку.

2. С или Р достаточно велико:

$$k_2 C \gg k_3, \text{ т. е. } W_3 = (k_3 \cdot k_1 / k_2) C, (k_3 \cdot k_1 / k_2) = k_{\text{эф}},$$

$$W_3 = k_{\text{эф}} C.$$

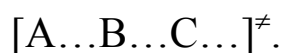
В этом случае лимитирующая стадия – распад A^* на продукты по 1-му порядку. В случае средних давлений или концентраций порядок мономолекулярной реакции будет дробным.

6.9.2. Теория активированного комплекса (переходного состояния, или абсолютных скоростей реакций)

По этой теории превращение исходных веществ в продукты реакции протекает через перестройку начальных конфигураций атомов в конфигурацию продуктов при непрерывном изменении межатомных расстояний. В теории активированного комплекса элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



Предполагается, что между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие. Константу скорости мономолекулярного распада рассчитывают методами статистической термодинамики, представляя распад как одномерное поступательное движение комплекса по координате реакции. По мере хода процесса начинает ослабевать связь между атомами В и С в молекуле ВС и одновременно формироваться связь между атомами А и В. В результате образуется активированный комплекс, в котором атом В одновременно принадлежит к атомам А и С:



В дальнейшем этот комплекс распадается на продукты. Он не является промежуточным соединением, так как вне системы существовать не может. Реакция с активированным комплексом считается одностадийной, если реакция многостадийна, то у каждой стадии свой активированный комплекс.

Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзо-

термической, то энергия активации обратной реакции выше, нежели энергия активации прямой реакции. Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции.

Основное уравнение теории активированного комплекса имеет вид:

$$k = \chi(k_B T/h) K^\ddagger,$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж с – постоянная Планка, K^\ddagger – константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль/л), χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий долю активированных комплексов, распадающихся на продукты.

Энтальпия и энтропия активации.

Физический смысл стерического фактора

Уравнение изотермы: $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$,

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT},$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger,$$

$$K^\ddagger = e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R},$$

$$k = \chi \cdot (k_B T/h) \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R},$$

где ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – энтальпия и энтропия активации.

Из теории активных соударений уравнение для константы скорости:

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

отсюда: $P = (\chi \cdot (k_B T/h) \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R}) / Z$, т. е. стерический фактор P является энтропийным.

6.10. Кинетика реакций в растворах

Теория абсолютных скоростей реакций, строго говоря, применима только для рассмотрения реакций в идеальных газах, ко-

гда исходные частицы и активированный комплекс можно рассматривать изолированно от окружающей среды.

В растворе образование активированного комплекса из исходных частиц сопровождается теми или иными изменениями молекулярных взаимодействий реагирующих частиц с молекулами растворителя.

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным. Отличаясь от газа и твердого тела, жидкость имеет черты сходства с каждым из этих состояний.

6.10.1. Применение теории активированного комплекса к кинетике реакций в растворах

Для применения этой теории к жидкости необходимо учесть межмолекулярные взаимодействия исходных частиц и активированного комплекса с молекулами окружающей среды.

Рассмотрим уравнение переходного состояния:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger.$$

Раствор нельзя считать идеальным, так как имеется межмолекулярное взаимодействие, поэтому необходимо вместо K_c ввести K_a :

$$a = \gamma c;$$

$$K_a = K_c \cdot K_\gamma = \frac{C^\ddagger}{C_A \cdot C_B} \cdot \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \cdot \gamma_B},$$

$$K_c^\ddagger = \frac{K_a^\ddagger}{K_{\gamma^\ddagger}} = K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger},$$

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}.$$

При $\gamma = 1$ система идеальна.

Если перейти к изобарному потенциалу, то

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger},$$

где G_0^\ddagger – изобарный потенциал при активности, равной единице.

$$\ln k = \ln k_0 + \ln \left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right),$$

k_0 – константа скорости в среде, для которой коэффициенты активности исходных частиц и активированного комплекса приняты равными единице.

Это соотношение называется уравнением Бренстеда – Бьеррума. Данное уравнение в принципе решает вопрос о влиянии среды на скорость элементарной химической реакции, сводя задачу к определению коэффициента активности исходных веществ и активированного комплекса. Однако в то время как существует ряд методов, позволяющих измерить коэффициент активности исходных веществ, величину γ^\ddagger не удастся экспериментально измерить из независимых данных. Поэтому уравнение Бренстеда – Бьеррума имеет лишь теоретическое значение.

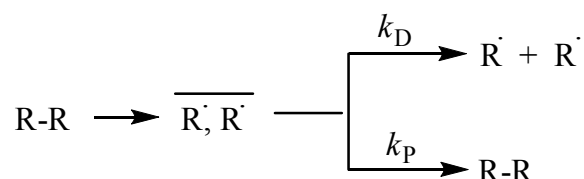
6.10.2. Влияние среды на скорость гомолитических реакций

В гомолитических реакциях образование активированного комплекса не сопряжено с существенным перераспределением электрических зарядов между реагирующими атомами. Поэтому оно не должно сопровождаться сильным изменением межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим можно ожидать, что переход от газовой фазы к жидкой не должен сильно сказываться на величине константы скорости гомолитической реакции. Как правило, изменение k лежит в пределах одного порядка.

Наиболее заметно влияние среды в гомолитических процессах реализуется при наличии клеточного эффекта. В общем случае явление клеточного эффекта состоит в том, что две частицы растворенного вещества, оказавшись вблизи друг друга, как бы попадают в клетку из молекул растворителя и не могут сразу разойтись на значительное расстояние. Пока частицы находятся в клетке, существует повышенная вероятность их столкновения и,

следовательно, взаимодействия между ними. Особенно это проявляется в том случае, если частицы образуются в одной клетке.

Наиболее яркий пример – реакции гомолитического распада:



Вероятность выхода радикалов в объем (e) равна:

$$e = \frac{k_D}{k_P + k_D}; \quad \frac{1}{e} = 1 + \frac{k_P}{k_D}.$$

6.10.3. Влияние среды на скорость гетеролитических реакций

В разбавленных растворах зависимость коэффициента активности иона от ионной силы описывается уравнением Дебая – Гюккеля:

$$\ln \gamma_i = -A \sum z_i^2 \sqrt{J},$$

где z_i – заряд иона.

Если реагируют z_A и z_B , то $z^\ddagger = z_A + z_B$.

$$(z^\ddagger)^2 = (z_A + z_B)^2 = z_A^2 + 2z_A z_B + z_B^2,$$

$$z_A^2 + z_B^2 = (z^\ddagger)^2 - 2z_A z_B,$$

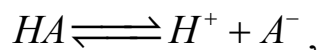
$$z_i^2 = z_A^2 + z_B^2 - (z^\ddagger)^2 = -2z_A z_B,$$

$$\ln \left(\frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \right) = -A \cdot (-2z_A z_B) \sqrt{J} = 2A \cdot z_A z_B \sqrt{J}.$$

Это влияние ионной силы называют *первичным солевым эффектом*.

$$\ln k = \ln k_0 + 2A \cdot z_A z_B \sqrt{J}$$

Уравнение Дебая – Гюккеля является приближением и верно лишь для разбавленных растворов. Изменение ионной силы приводит к изменению степени диссоциации слабого электролита.



$$K_a = K_c \cdot K_\gamma = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA}}.$$

С ростом ионной силы величины γ_A и γ_H убывают, так как K_γ падает, $K_a = \text{Const}$. В результате K_c растет и константа скорости реакции увеличивается. Это явление называют *вторичным солевым эффектом*.

6.11. Введение в фотохимию

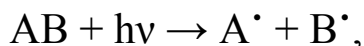
6.11.1. Фотохимические реакции

Фотохимические реакции – химические реакции, которые инициируются воздействием электромагнитных волн, преимущественно – светом с длиной волны $\sim 100\text{--}1500$ нм (видимая и УФ-область), чему соответствует энергия $0,8\text{--}12,4$ эВ ($80\text{--}1200$ кДж/моль). Примерами фотохимических реакций являются фотосинтез в растениях, распад бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки, превращение молекул кислорода в озон в верхних слоях атмосферы, фотоизомеризация и т. п.

Все фотохимические реакции протекают в две стадии:

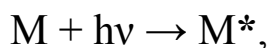
1. *Первичные реакции* протекают непосредственно под действием света (возникновение активных частиц). К этим процессам относятся:

а) диссоциация молекул на атомы или радикалы (фотолиз)



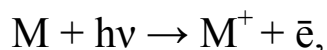
пример: $Cl_2 + h\nu = 2Cl^\cdot$;

б) возбуждение молекул или атомов с образованием активной частицы (энергии кванта не хватает для диссоциации молекул)

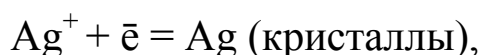
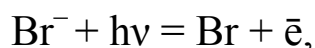


где $h\nu$ – световой квант, M^* – возбужденная молекула;

в) ионизация молекул или атомов с выделением электрона (фотоэффект)

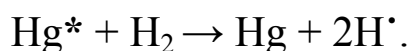
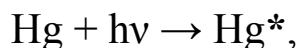


пример – эмульсия AgBr в желатине (при фотографировании). Свет, действуя на молекулу, в которой сравнительно легко осуществляется окислительно-восстановительный процесс, может играть роль фактора, способствующего переносу электрона. Бромистое серебро под действием света разлагается таким образом, что электрон галогена переходит к иону серебра, вызывая его восстановление:



2. *Вторичные реакции* – не требующие света (взаимодействие активных частиц с другими молекулами или друг с другом). Активные частицы, образовавшиеся в первичных процессах, могут передавать свою энергию молекулам другого вещества, которые затем могут вступать в химическую реакцию. Такой процесс называется сенсibilизацией.

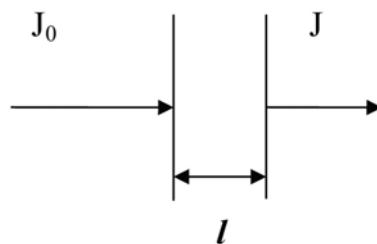
Например, диссоциация водорода в присутствии паров ртути (пары ртути – фотосенсибилизаторы, ускоряющие фотохимическую реакцию):



Если облучать молекулярный водород монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей одной из спектральных резонансных линий ртути, то никакой диссоциации водорода не происходит. Но достаточно добавить к водороду незначительное количество паров ртути, как начинается диссоциация.

6.11.2. Законы фотохимии

Закон Бугера – Ламберта – Беера (закон поглощения света, используется в спектроскопии): количество световой энергии, поглощенной раствором, пропорционально концентрации растворенного вещества и длине пути света в поглощающем веществе.



$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l},$$

где J_0 – интенсивность падающего света, J – интенсивность прошедшего света, l – расстояние, через которое проходит свет (длина кюветы), c – концентрация вещества, ε – молярный коэффициент экстинкции (характеризует оптические свойства растворенного вещества).

Закон Гроттуса – Дрепера: химически активным является лишь тот свет, который поглощается реакционной средой.

Пример: диссоциация водорода в присутствии паров ртути.

Закон фотохимической эквивалентности Штарка – Эйштейна: каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант радиации, вызывающий реакцию.

Следовательно, количество энергии, поглощаемое 1 молем вещества:

$$E = N_A \cdot h\nu = N_A \cdot h \cdot c / \lambda,$$

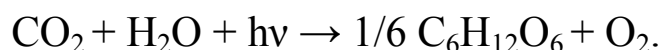
где N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний, λ – длина волны, c – скорость света.

При опытной проверке закона фотохимической эквивалентности часто обнаруживаются расхождения с теорией, а именно количество прореагировавшего вещества оказывается больше или меньше количества поглощенной энергии. Эти расхождения объясняются течением вторичных процессов и характеризуются *величиной квантового выхода* ϕ (изменяется в интервале от 10^{-3} до 10^6):

$\phi = (\text{число прореагировавших молекул}) / (\text{число поглощенных квантов})$.

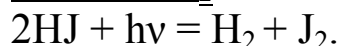
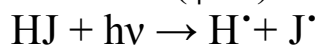
1. *Реакция с квантовым выходом $\phi=1$.* Это реакция, протекающая в одну стадию (отсутствуют вторичные процессы). Например, образование H_2O_2 из смеси O_2 и H_2 или разложение сероводорода в бензольном растворе.

2. *Реакция с квантовым выходом $\phi < 1$.* Например, важнейшая реакция синтеза углеводов в растениях:



Реакция сенсibiliзируется хлорофиллом в виде сложных биологических структур – хлоропластов.

3. Реакция с квантовым выходом $\phi > 1$. Пример – реакция фотолиза HJ ($\phi=2$):



4. Реакция с квантовым выходом $\phi \gg 1$. Это фотокаталитическая реакция, в которой свет выполняет функцию катализатора. Например, цепная реакция образования HCl ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$) имеет $\phi \approx 10^5$. Радикал хлора, получившийся непосредственно в фотохимическом процессе, может затем регенерироваться во вторичных процессах, что приводит к большому квантовому выходу.

6.12. Основы катализа

Понятие катализа было введено Й.-Я. Берцелиусом (1836 г).

Катализ – изменение скорости реакции в присутствии некоторых веществ, называемых катализаторами, которые сами в процессе реакции остаются неизменными и по составу и по количеству.

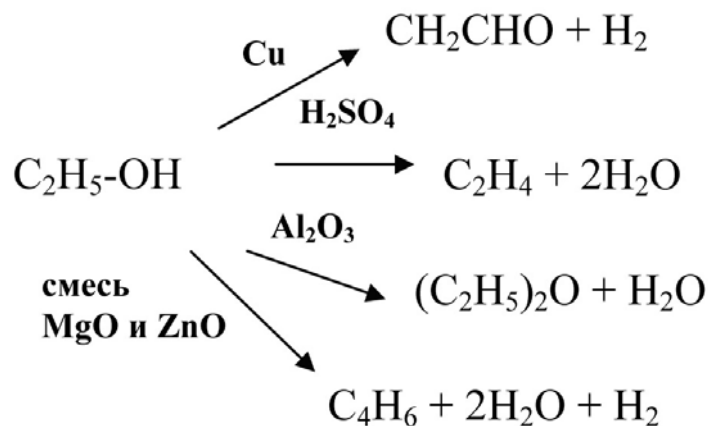
Различают положительный и отрицательный катализ. В настоящее время до 70% химических реакций – это процессы каталитические. Катализаторы сильно влияют на скорость реакции, увеличивая ее в случае положительного катализа и понижая в случае отрицательного.

Вещества, уменьшающие скорость реакции, называется *ингибиторами*. Если катализатором является один из продуктов реакции, то такая реакция называется *автокаталитической*. Например, восстановление FeO водородом катализируется железом: $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$.

6.12.1. Особенности катализаторов

1. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т. е. на величину константы равновесия, а только ускоряет достижение состояния равновесия.

2. Катализаторы обладают избирательностью (селективностью) действия, т. е. каждый катализатор ускоряет лишь определенные реакции:



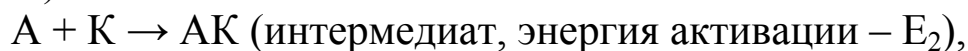
Но существуют универсальные катализаторы, например AlCl_3 – катализатор хлорирования, изомеризации, алкилирования, полимеризации.

3. Катализатор приводит к уменьшению энергии активации катализируемой реакции по сравнению с реакцией без катализатора. Так как энергия активации входит в показатель степени в уравнении Аррениуса, то даже небольшое ее понижение ведет к сильному увеличению скорости.

В первом приближении явление катализа объясняется следующими соображениями. В ходе реакции образуется неустойчивое промежуточное соединение катализатора с реагирующими веществами (интермедиат), которое затем распадается с регенерацией катализатора. На рис. 6.4 приведена схема протекания некаталитической реакции и той же реакции в присутствии катализатора.

Рассмотрим реакцию: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ (E_1 – энергия активации реакции в отсутствие катализатора).

В присутствии катализатора (К) процесс протекает по стадиям (катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакции):



$$E_1 > E_2 + E_3.$$

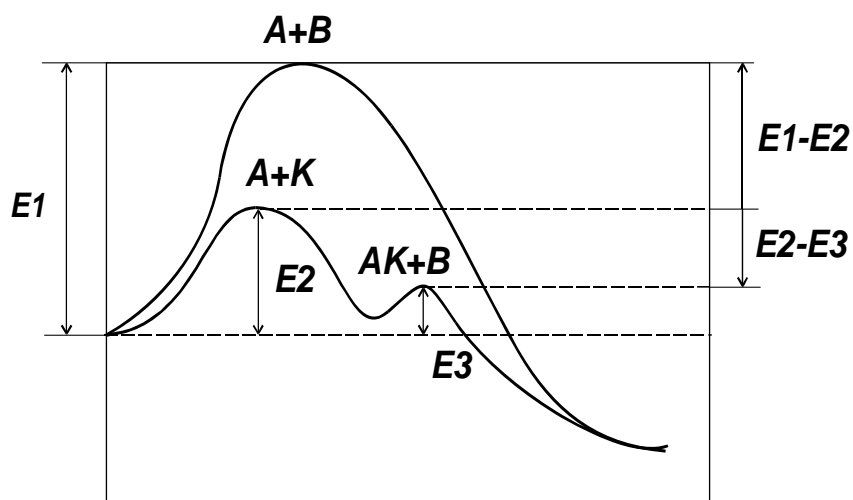
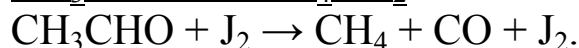
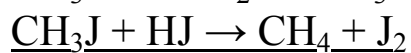
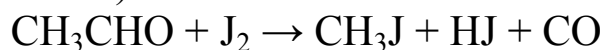


Рис. 6.4. Энергетический профиль некаталитической и каталитической реакций

Пример: $\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$.

Энергия активации данной реакции: $E = 190,4$ кДж/моль. В присутствии йода реакция идет в 1000 раз быстрее ($E = 136,1$ кДж/моль).



4. Ускорение реакции пропорционально концентрации катализатора.

5. Катализатор имеет физическое и химическое сродство к реагентам.

Для реакций гидрирования и дегидрирования используют Pt, Pd, Ni, которые обладают специфической адсорбцией водорода. Для реакции гидратации и дегидратации используют Al_2O_3 , который склонен к образованию гидратов. Для реакций окисления используют серебро, медь, склонные к образованию нескольких степеней окисления.

6.12.2. Типы катализа

Исходя из особенностей каталитических реакций, можно выделить следующие типы катализа.

Гомогенный катализ – катализатор и все реагирующие вещества образуют одну общую фазу. Он подразделяется на кислотно-

основной, окислительно-восстановительный, катализ комплексами металлов и ферментативный.

Микрогетерогенный катализ коллоидными частицами в жидкой фазе занимает промежуточное положение между гомогенным и гетерогенным катализом. Его разделяют на катализ в мицеллах и катализ на многоатомных кластерах.

Гетерогенный и межфазный катализ – реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, а реакция протекает на поверхности раздела фаз. Под межфазным катализом принято понимать катализ на границе двух несмешивающихся жидкостей; при этом роль катализатора состоит в переносе реагентов между фазами.

Остановимся более подробно на ферментативном катализе. *Ферментативный катализ* – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами Fe^{2+} , составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, т. е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7,1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя $7,4 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность*. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в рав-

новесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента. Таким образом, стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является лимитирующей:



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показало, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (рис. 6.5).

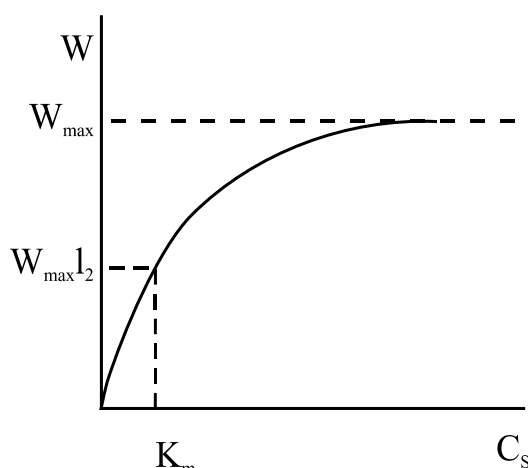


Рис. 6.5. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Данная зависимость описывается уравнением Михаэлиса – Ментен – основным уравнением ферментативной кинетики:

$$W = W_{\max}(1 + K_m C_s^{-1})^{-1}.$$

Здесь K_m – константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при W = 1/2 W_{max}. Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше K_m, тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

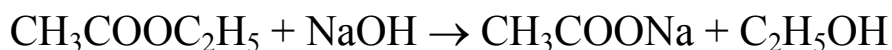
3. Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – рН среде и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале рН и температуры, причем

для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении рН или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

Успехи современной теории биологического катализа и теоретической химии показали, что ферментативные реакции при всей их сложности протекают в полном соответствии с общими закономерностями обычных химических превращений. Объяснение огромных преимуществ, которыми ферментативный катализ отличается от небиологического гетеро- и гомогенного катализа, заложено фактически в исключительно сложной структуре макромолекул белка.

Примеры решения задач

Задача 1. Константа скорости реакции



равна 7 л/(моль·мин). Вычислить долю (%) эфира, которая прореагирует за 5 мин., если: а) исходные концентрации щелочи и эфира равны 0,05 моль/л;

б) исходная концентрация щелочи 0,1 моль/л, а эфира 0,05 моль/л.

Решение. Рассматриваемая реакция имеет второй порядок.

а) в случае, когда исходные концентрации реагентов равны, справедливо уравнение: $\frac{1}{C_э} = \frac{1}{C_{0э}} + kt$,

$$C_э = \frac{1}{1/C_0 + kt} = \frac{1}{1/0,05 + 7 \cdot 5} = 0,018 \text{ моль/л,}$$

$$\alpha_э = \frac{C_{0э} - C_э}{C_{0э}} \cdot 100\% = \frac{0,05 - 0,018}{0,05} \cdot 100\% = 64\%;$$

б) в случае, когда исходные концентрации реагентов различны, справедливо уравнение: $k = \frac{1}{(C_{0щ} - C_{0э}) \cdot t} \ln \frac{(C_{0щ} - x)C_{0э}}{C_{0щ}(C_{0э} - x)}$,

$$\frac{(C_{0\text{ш}} - x)C_{0\text{э}}}{C_{0\text{ш}}(C_{0\text{э}} - x)} = e^{k(C_{0\text{ш}} - C_{0\text{э}}) \cdot t},$$

$$\frac{(0,1 - x)0,05}{0,1(0,05 - x)} = e^{7 \cdot (0,1 - 0,05) \cdot 5} = 5,75.$$

Решая это уравнение, находим: $x = 0,045$ моль/л

$$\alpha_{\text{э}} = \frac{x}{C_{0\text{э}}} \cdot 100\% = \frac{0,045}{0,05} \cdot 100\% = 90\%.$$

Задача 2. По значениям констант скоростей при двух температурах определить энергию активации, константу скорости при температуре T_3 и температурный коэффициент скорости реакции в уравнении Вант-Гоффа: $T_1 = 599,0$ К; $k_1 = 0,00146$ л/(моль·мин.); $T_2 = 672,0$ К; $k_2 = 0,0568$ л/(моль·мин.); $T_3 = 648,2$ К.

Р е ш е н и е. Энергию активации находим из уравнения:

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

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,0568}{0,00146}}{\left(\frac{1}{599} - \frac{1}{672} \right)} = 167,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 167,8 \text{ кДж/моль}.$$

Подставим значения E , k_1 и T_1 в уравнение Аррениуса и выразим предэкспоненциальный множитель:

$$A = k_1 e^{\frac{E}{RT_1}} = 0,00146 \cdot e^{\frac{167,8 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 599}} = 6,3 \cdot 10^{11}.$$

Рассчитываем значение k_3 по уравнению Аррениуса:

$$k_3 = A e^{-\frac{E}{RT_3}} = 6,3 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{167,8 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 648,2}} = 0,0191 \text{ л/(моль·мин.)}.$$

Температурный коэффициент Вант-Гоффа рассчитываем из уравнения:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Прологарифмировав, получаем:

$$\lg \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{10}{672 - 599} \lg \frac{0,0568}{0,00146} = 0,218.$$

Откуда $\gamma = 1,65$.

Задачи

1. Скорость образования NO в реакции $2\text{NOBr}_{(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{(г)} + \text{Br}_{2(г)}$ равна $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расщедования NOBr?

2. В реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) при $[A] = 1,5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 1,5$ моль/л.

3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 27 до 77°C, если энергия активации реакции 30000 кал/моль?

4. Время полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323 К составляет 100 мин., а при 353 К – 15 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции γ (коэффициент Вант-Гоффа).

5. Во сколько раз увеличится скорость газодазной элементарной реакции $A \rightarrow 2D$ при увеличении давления в 3 раза?

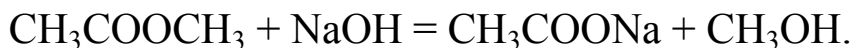
6. В некоторой реакции целого порядка ($nA \rightarrow B$) концентрация исходного вещества 0,5 моль/л была достигнута за 4 мин. при начальной концентрации 1 моль/л и за 5 мин. при начальной концентрации 2 моль/л. Установите порядок реакции.

7. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путем отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объемы щелочи, которые пошли на титрование:

Время, мин.	0	27	60	
Объем, мл	0	18,1	26,0	29,7

Докажите, что реакция имеет первый порядок. Рассчитайте период полураспада.

8. Реакция омыления метилацетата при 298 К описывается уравнением:



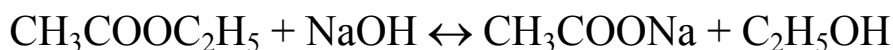
Для этой реакции получены следующие кинетические данные:

Время, мин	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH} , ммоль/л	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль/л. Определите порядок реакции и константу скорости.

9. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

10. Константа скорости реакции



равна $5,4 \text{ мин.}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин., если начальные концентрации эфира и щелочи равны по 0,02 моль/л?

Тестовые задания

Выберите один правильный ответ

1. Для реакции какого порядка период полураспада является характеристикой реакции (почему):

А. Второй. Б. Нулевой.

В. Первый. Г. Дробный.

2. Размерность константы скорости для реакции первого порядка:

А. $\text{Время}^{-1} \cdot \text{концентрация}$. Б. Время^{-1} .

В. $\text{Время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}$. Г. $\text{Время} \cdot \text{концентрация}^{-1}$.

3. По значению энергии активации выберите реакцию, для которой на скорость реакции сильнее влияет изменение температуры:

А. 15 кДж/моль.

Б. 10 кДж/моль.

В. 5 кДж/моль.

Г. 45 кДж/моль.

4. Закон Бугера – Ламберта – Беера:

А. Химически активным является лишь тот свет, который поглощается реакционной средой.

Б. Каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант радиации, вызывающий реакцию.

В. Количество световой энергии, поглощенной раствором, пропорционально концентрации растворенного вещества и длине пути света в поглощающем веществе.

5. Как изменится скорость реакции синтеза аммиака $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$, если уравнение реакции записать в виде $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$?

А. Увеличится в 2 раза.

Б. Не изменится.

В. Уменьшится в 2 раза.

Г. Увеличится в 3 раза.

Выберите несколько правильных ответов

1. Характерные особенности каталитических процессов:

А. Катализатор изменяет величину константы равновесия.

Б. Катализатор не влияет на величину константы равновесия.

В. Катализатор увеличивает энергию активации реакции.

Г. Катализатор уменьшает энергию активации реакции.

2. Константа скорости зависит:

А. От температуры.

Б. От присутствия катализатора.

В. От концентрации.

Г. От природы реагирующих веществ и растворителя.

3. Основные стадии каталитической реакции:

А. Отвод молекул реагирующих веществ с поверхности раздела.

Б. Зарождение.

В. Обрыв.

Г. Подвод молекул реагирующих веществ к поверхности раздела.

Д. Развитие.

Е. Взаимодействие на поверхности раздела.

4. Выражения скорости реакции $A \rightarrow B$:

А. $W = -dc_A/dt$.

Б. $W = -dc_B/dt$.

В. $W = dc_A/dt$.

Г. $W = dc_B/dt$.

5. Тепловой эффект реакции:

А. $\Delta H > 0$ – экзотермическая реакция.

Б. $\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция.

В. $\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция.

Г. $\Delta H < 0$ – эндотермическая реакция.

Установите соответствие

I. Порядок реакции:

1. Нулевой.

2. Первый.

3. Второй.

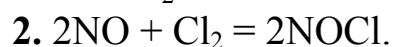
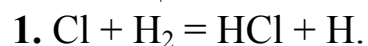
Кинетическое уравнение:

А. $k = (1/t) \ln c_0/c$.

Б. $k = x/t \cdot c_0$.

В. $k = x/t$.

II. Реакция:



Порядок:

А. Третий.

Б. Второй.

В. Первый.

Г. Нулевой.

III. Порядок реакции:

1. Нулевой.

2. Первый.

3. Второй.

Период полураспада:

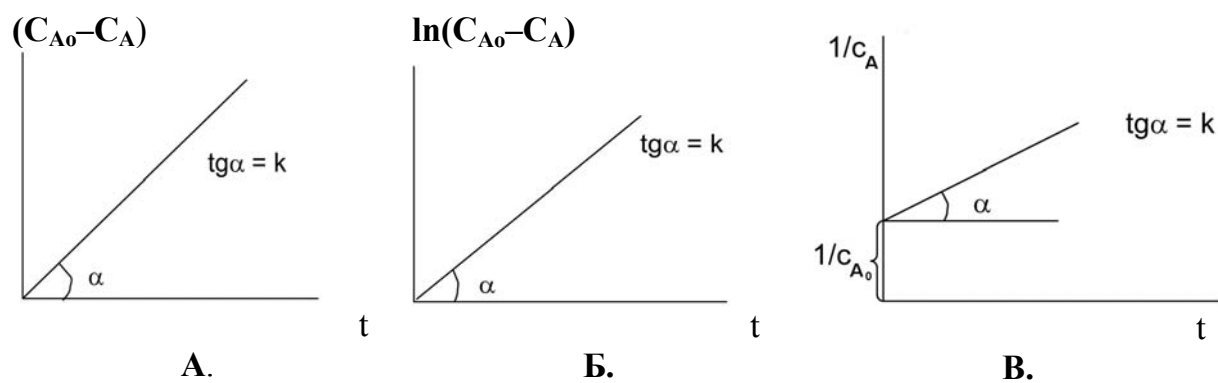
А. $\tau_{1/2} = \ln 2/k$.

Б. $\tau_{1/2} = 1/kc_0$.

В. $\tau_{1/2} = c_0/2k$.

IV. Графические интегральные методы

1. Первый порядок. 2. Второй порядок. 3. Нулевой порядок.



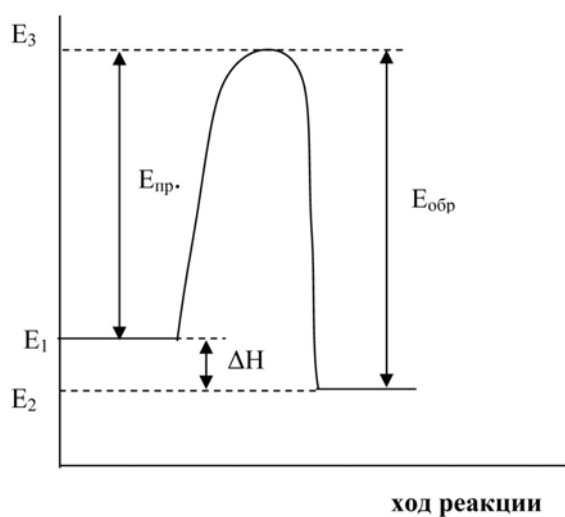
V. Реакция:

1. Эндотермическая

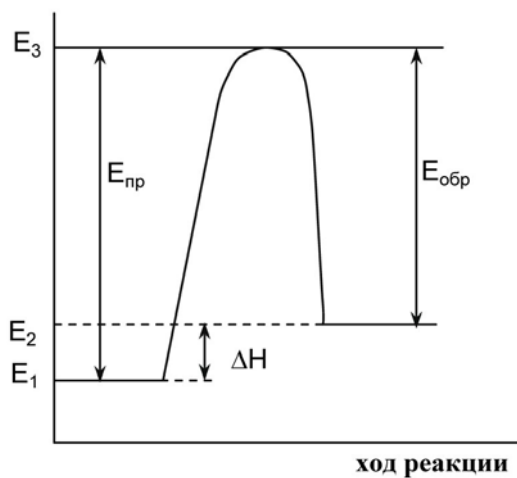
2. Экзотермическая

Энергетический путь реакции:

А.



Б.



Вопросы для собеседования

1. Классификация химических реакций. Скорость химической реакции. Закон действия масс.
2. Константа скорости. Методы вычисления константы скорости реакции.
3. Молекулярность и порядок реакции. Общий и частный порядки. Методы определения порядка реакции.
4. Реакции первого, второго и нулевого порядков.
5. Сложные химические реакции: параллельные и конкурирующие.
6. Сложные химические реакции: обратимые.
7. Сложные химические реакции: последовательные.
8. Сопряженные химические реакции.
9. Цепные реакции. Зарождение, продолжение, разветвление и обрыв цепи.
10. Метод квазистационарных концентраций. Кинетика неразветвленных цепных реакций.
11. Кинетика разветвленных цепных реакций.
12. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Графический и аналитический способ определения.
13. Теория активных соударений. Физический смысл энергии активации. Стерический фактор.
14. Теория активированного комплекса.
15. Влияние среды на скорость химических реакций. Уравнение Бренстеда – Бьеррума. Влияние среды на скорость гомо- и гетеролитических реакций.
16. Фотохимические реакции. Законы фотохимии.
17. Катализ. Положительный и отрицательный катализ. Гетерогенный, гомогенный и ферментативный катализ.

Рекомендуемая литература

Учебники и учебные пособия

1. Байрамов, В. М. Основы электрохимии / В. М. Байрамов. – М.: Академия, 2005.
2. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия / В. В. Белик, К. И. Кценская. – М.: Академия, 2005.
3. Горшков, В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – 3-е изд. – М.: МГУ, 2006.
4. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика: учебник / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000.
5. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков. – М.: Академия, 2005.
6. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики / Н. В. Карякин. – М.: Академия, 2005.
7. Китаев, Л. Е. Задачи и вопросы по физической химии: методическое пособие для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология») / Л. Е. Китаев, Т. М. Рощина, Е. Б. Рудный, Л. А. Тифлова. – М.: ООПИ Химфака МГУ, 1999.
8. Китаев, Л. Е. Учебное пособие по физической химии для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология») / Л. Е. Китаев, Т. М. Рощина, Е. Б. Рудный, Л. А. Тифлова. – М.: ООПИ Химфака МГУ, 2000.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия. 1983.
10. Семиохин, И. А. Физическая химия для геологов / И. А. Семиохин. – М.: МГУ, 1991.
11. Физическая химия / под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982.
12. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики: учебник / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1984.

Адреса электронных библиотек и web-сайтов

1. Каталог научной библиотеки МГУ: <http://nbmgu.ru/>
2. Каталог библиотеки естественных наук РАН: <http://www.benran.ru/>
3. Каталог журналов библиотеки химического факультета МГУ: <http://www.chem.msu.su/rus/library/>
4. Электронная библиотека РФФИ: <http://elibrary.ru/>
5. Электронная библиотека по химии (ChemNet.Ru): <http://chemnet.ru/>
6. ИНИОН: <http://www.inion.ru/>
7. ВИНТИ: <http://fuji.viniti.msk.su/>
8. ВНИТЦентр. База данных «Термические константы веществ»: <http://www.vntic.org.ru/>
9. Банк данных РАДЭН: <http://www.chem.msu.su/rus/chinfo/raden/welcome.html>
10. ChemWeb: <http://www.chemweb.com/>

Учебное издание

Казин Вячеслав Николаевич
Плисс Евгений Моисеевич
Русаков Александр Ильич

КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка И. Н. Иванова

Подписано в печать 24.12.10. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".
Усл. печ. л. 13,71. Уч.-изд. л. 10,12.
Тираж 150 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском отделе
Ярославского государственного университета
им. П. Г. Демидова.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

Отпечатано в типографии
Ярославского государственного технического университета.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14а.
Тел. 4(852) 30-56-63.