

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

О.В. Волкова, Н.И. Никишова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Учебно-методическое пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2015

УДК 541.1(075.8)

Волкова О.В., Никишова Н.И. Физическая химия: Учеб.-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО; ИХиБТ, 2015. – 43 с.

Приведены темы дисциплины, варианты контрольных работ, методические указания. В конце пособия дан список литературы.

Предназначено для самостоятельной работы студентов направлений 19.03.01, 19.03.02, 19.03.03 заочной формы обучения.

Рецензент: доктор техн. наук, проф. С.В. Мурашов

**Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом
Института холода и биотехнологий**



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015

© Волкова О.В., Никишова Н.И., 2015

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия относится к фундаментальным дисциплинам и служит теоретической основой технологии и техники производств, связанных с хранением и переработкой сырья и пищевых продуктов.

Данная дисциплина изучает термодинамику, кинетику реакций и процессов, протекающих в растворах, поверхностных слоях и дисперсных системах.

Физическая химия базируется на фундаментальных предметах естественно-научного цикла – математике, физике, неорганической, органической и аналитической химии – и является основой для подготовки студентов по дисциплинам, связанным с технологией хранения, переработки пищевого сырья и производства продовольственных продуктов, а также по процессам и аппаратам пищевых производств.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель курса «Физическая химия» – научить студентов применять основные законы данного предмета для решения задач технологии пищевых продуктов.

В результате изучения курса студент должен:

знать:

– основные задачи, предмет и методы физической химии как науки;

– современные представления о строении вещества, межатомных и межмолекулярных взаимодействиях;

– основы химической термодинамики;

– свойства растворов;

– фазовые равновесия и основы физико-химического анализа;

– основы электрохимии;

– закономерности химической кинетики и катализа;

уметь:

– рассчитывать тепловые эффекты химических реакций при стандартных и нестандартных условиях;

– рассчитывать термодинамические функции и на основании их предсказывать направленность химических реакций и химическое равновесие;

– определять тепловые эффекты химических реакций, теплоемкости систем;

– измерять температуру замерзания и кипения растворов;

– строить фазовые диаграммы для двух и более компонентных систем и пользоваться ими;

– определять константы скорости и равновесия химических реакций;

– использовать навыки применения законов физической химии в технологии пищевых производств и биохимических процессов в холодильной технологии и технологии молока.

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

Физическая химия – наука о взаимосвязи физических и химических явлений. Две стороны химических процессов, изучаемые в физической химии, – учение о равновесии (химическая статика) и учение о скорости химических равновесий (химическая кинетика). Основные разделы курса: основы строения вещества, химическая термодинамика (приложение к химическим равновесиям и учению о растворах и фазовых равновесиях), электрохимия (строение и свойства растворов электролитов, электрохимические равновесия), химическая кинетика (химические и электрохимические реакции) и катализ.

Значение физической химии в разработке научных основ прогрессивной технологии химической и пищевой промышленности: повышении качества продукции, физико-химическом обосновании и усовершенствовании процессов экстракции, перегонке, упаривании, сушке, кристаллизации, плавлении, замораживании и размораживании в технологии молока, молочных продуктов и в холодильной технологии.

Тема 1. Элементы учения о строении вещества

Общая характеристика разновидностей связей между частицами, радиус действия и энергия связей: внутриядерные и внутриатомные связи, внутримолекулярная химическая гетерополярная

и гомеополярная связь. Особые виды взаимодействия: металлическая и водородная связи, межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы).

Химические формы взаимодействия. Современные представления о валентных связях. Понятие о спинах электронов. Полярная и неполярная ковалентная связь, возникновение полярности. Дипольный момент как мера полярности, расчет дипольного момента, единица измерения (Дебай). Ионы, их образование, взаимодействие, энергия ионной связи. Донорно-акцепторная связь (координационная), особенности этой формы взаимодействия, донор и акцептор электронов, примеры.

Металлическая связь, особенности пространственной решетки металлов (делокализация валентных электронов, приводящая к образованию обобщенного электронного облака).

Водородная связь как дополнительная валентность водорода. Смещение электронной пары при образовании химической связи между водородом и электроотрицательными элементами в молекуле. Способность атома водорода к образованию водородной связи с электроотрицательными элементами других молекул. Роль связи в упорядочении молекул в жидкостях. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь, ее энергия и радиус действия. Образование ассоциатов молекул как результат действия водородной связи (уксусная кислота, этанол и др.). Значение водородных связей в образовании вторичной и третичной структуры нитевидных молекул белка. Влияние водородной связи на растворимость веществ (этанол в бензоле и этанол в воде). Воздействие температуры на водородную связь.

Силы, действующие между молекулами (ван-дер-ваальсовы силы). Три составляющие межмолекулярных сил. Взаимодействие полярных молекул (отрицательное взаимодействие). Зависимость энергии взаимодействия от величины дипольных моментов молекул и энергии теплового движения, которое расстраивает ориентацию молекул. Взаимодействие полярной и неполярной молекул (индукционное взаимодействие). Поляризация неполярной молекулы (вода и диоксид углерода, бензол, анилин). Энергия индукционного взаимодействия, ее зависимость от поляризуемости молекул. Взаимодействие неполярных молекул. Возникновение в атомах и молекулах мгновенных диполей (дисперсионное взаимодействие). Образование

мгновенного диполя в атомах водорода. Универсальность дисперсионных сил. Энергия связи. Межмолекулярные силы когезии и адгезии.

Тема 2. Основы химической термодинамики

Основные вопросы, рассматриваемые в химической термодинамике. Понятие о системе и фазах. Гомогенные и гетерогенные системы. Термодинамические параметры процесса. Важнейшие термодинамические процессы (изотермический, изохорный, изобарный, адиабатный). Экзо- и эндотермические процессы. Обратимые и необратимые процессы.

2.1. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия Энтальпия

Содержание первого закона термодинамики. Аналитическое выражение первого закона. Внутренняя энергия как функция состояния, теплота и работа как функции процесса. Полная и полезная работы (полезная работа как сумма работ, не связанных с изменением объема системы). Понятие о тепловом эффекте процесса. Тепловой эффект изобарного и изохорного процесса (следствия первого закона термодинамики). Энтальпия. Соотношение между тепловыми эффектами изохорного и изобарного процессов для газов и конденсированных систем. Теплоемкость. Выражение теплоемкости при изохорных и изобарных процессах.

2.2. Приложение первого закона термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса

Термохимия – наука, изучающая тепловые эффекты химических реакций. Тепловой эффект реакции, знак теплового эффекта. Закон Гесса – основной закон термохимии, связывающий тепловой эффект с состоянием системы.

Практическое определение тепловых эффектов. Калориметрия. Теплота образования веществ. Стандартная теплота образования веществ.

Расчет тепловых эффектов реакций по теплоте образования на основании закона Гесса.

Теплота сгорания веществ. Практическое определение теплоты сгорания в калориметрических бомбах. Стандартная теплота сгорания. Расчет тепловых эффектов реакций через теплоту сгорания по закону Гесса. Эмпирические формулы для расчета теплоты образования и сгорания.

Понятия о важнейших тепловых эффектах (испарение, плавление, возгонка, теплота агрегатных и полиморфных превращений, теплота нейтрализации и растворения). Полная и интегральная теплота растворения. Практическое определение тепловых эффектов. Термометр Бекмана.

Расчет тепловых эффектов химических реакций по энергиям связей.

Расчет теплового эффекта химических реакций при фазовых превращениях.

2.3. Зависимость тепловых эффектов от температуры

Выражение теплового эффекта изохорного и изобарного процессов через изменение внутренней энергии и изменение энтальпии. Вывод уравнения Кирхгофа. Зависимость теплоемкости от температуры, эмпирические формулы для расчета теплоемкости при заданной температуре. Частный случай уравнения Кирхгофа для небольшого интервала температур.

2.4. Второй закон термодинамики. Энтропия. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

Направленность процессов в природе. Обратимые и необратимые процессы. Формулировки второго закона термодинамики, математическое выражение закона. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Максимальная работа обратимого и необратимого процессов. Следствия второго закона термодинамики.

Энтропия, ее размерность. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах. Расчет изменения энтропии реальных газов, жидкостей и кристаллов при постоянном давлении или при постоянном объеме. Изменение энтропии при фазовых переходах.

Статистическая природа второго закона термодинамики. Термодинамическая вероятность. Энтропия как функция вероятности.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

2.5. Характеристические функции и термодинамические потенциалы

Характеристические функции состояния. Работа как критерий возможности самопроизвольного протекания процесса. Внутренняя энергия и энтальпия как характеристические функции. Вывод дифференциальных уравнений указанных функций. Условия, ограничивающие применение указанных характеристических функций для определения направленности процесса.

Изохорно-изотермический потенциал как функция состояния (энергия Гельмгольца). Вывод дифференциального уравнения функции.

Изобарно-изотермический потенциал как функция состояния (энергия Гиббса). Вывод дифференциального уравнения функции.

Применение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в качестве критериев направления самопроизвольных процессов и равновесий в изотермических системах.

2.6. Зависимость между работой и тепловым эффектом химической реакции

Частные производные изохорного потенциала по температуре при постоянном объеме и изобарного потенциала по температуре при постоянном давлении. Вывод уравнения Гиббса–Гельмгольца, связывающего работу химической реакции с ее тепловым эффектом и температурой. Анализ уравнения в случаях, когда тепловой эффект реакции больше или меньше величины полезной работы.

2.7. Термодинамика агрегатных превращений

Понятие об агрегативных превращениях, основные виды фазовых переходов. Зависимость теплоты фазового перехода от температуры и изменения объема системы в результате процесса. Вывод

уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса для процесса испарения. Изменение теплоты испарения в зависимости от температуры в области невысоких давлений. Уравнение для расчета теплоты испарения, применяемое на практике.

2.8. Понятие о химическом потенциале

Зависимость общего изменения энергии системы от числа молей вещества, участвующих в реакции. Общее изменение энергии системы как функция термодинамических параметров. Понятие о химическом потенциале, введенное Гиббсом. Выражение химического потенциала посредством частных производных характеристических функций.

Уравнение для расчета химического потенциала газа в смеси идеальных и реальных газов. Стандартный химический потенциал. Понятие о фугитивности. Химический потенциал жидкого вещества, находящегося в растворе.

2.9. Закон действия масс. Константа химического равновесия

Обратимые и необратимые процессы. Химическое равновесие, его основные признаки. Сущность закона действия масс. Выражение константы равновесия химической реакции через равновесные концентрации и равновесные парциальные давления компонентов; соотношение между константами.

Термодинамический вывод константы химического равновесия с применением химических потенциалов компонентов.

Химическое равновесие в гетерогенных системах. Константа равновесия гетерогенных реакций.

Выражение изменения термодинамического потенциала химического процесса через алгебраическую сумму химических потенциалов компонентов. Вывод уравнения изотермы химической реакции (уравнение Вант-Гоффа). Анализ уравнения изотермы. Стандартное изменение потенциала как мера химического сродства.

2.10. Влияние температуры на химическое равновесие

Вывод уравнений изохоры и изобары для химической реакции. Анализ уравнения изобары как зависимости константы равновесия реакции от температуры, уравнение изобары как математическое выражение принципа Ле-Шателье. Уравнение изобары, применяемое для практических расчетов при небольшом интервале температур.

2.11. Тепловая теорема Нернста

Сопоставление численных значений тепловых эффектов и изотермических потенциалов реакций при различных температурах. Математическое выражение Нернста относительно изменения теплоемкости и энтропии при температуре, стремящейся к нулю.

Предельное значение энтропии при температуре, стремящейся к нулю (постулат Планка). Энтропия аморфных тел. Уравнение для расчета абсолютного значения энтропии с учетом возможных фазовых переходов. Абсолютные значения энтропий при стандартных условиях.

Примеры термодинамических расчетов с использованием абсолютных значений энтропий.

Тема 3. Свойства растворов

3.1. Общая характеристика растворов. Основы физической и химической теории растворов

Понятие о растворах. Газообразные, жидкие и твердые растворы. Растворитель и растворенное вещество. Способы выражения концентрации растворов (молярная, моляльная, мольная доля).

Основы физической и химической теории растворов. Учение Д.И. Менделеева о растворах. Сущность физико-химической теории растворов. Бесконечно разбавленные растворы как идеальные растворы. Понятие о летучем и нелетучем растворенном веществе.

3.2. Зависимость давления пара над раствором от концентрации растворенного вещества Закон Рауля

Давление пара над растворителем и над раствором нелетучего вещества. Вывод уравнения Рауля. Применение уравнения для практических расчетов.

3.3. Зависимость температуры кипения и замерзания раствора от его концентрации

Изменение температуры кипения растворов при растворении нелетучих веществ. Вывод зависимости повышения температуры кипения растворов от молярной концентрации растворов на основании уравнения фазовых переходов Клапейрона–Клаузиуса. Понятие об эбулиоскопической постоянной, ее физический смысл и математическое выражение. Численное значение постоянной для некоторых растворителей (вода, бензол и др.).

Температура начала кристаллизации как температура замерзания. Изменение температуры замерзания растворов с нелетучим растворенным веществом. Количественная зависимость между понижением температуры замерзания и концентрацией раствора. Криоскопическая постоянная, ее физический смысл и математическое выражение. Криоскопическая постоянная для некоторых растворителей (вода, бензол и др.).

Расчет молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии и эбулиоскопии.

3.4. Осмотическое давление разбавленных растворов Уравнение Вант-Гоффа

Понятие об осмотическом давлении. Полупроницаемые перегородки, их строение и применение. Вывод уравнения осмотического давления посредством изменения химического потенциала компонента в растворителе и растворе.

3.5. Применение законов идеальных и бесконечно разбавленных растворов к растворам электролитов

Растворы электролитов, степень диссоциации. Изотонический коэффициент, его физический смысл. Зависимость между изотоническим коэффициентом, степенью диссоциации и числом ионов, на которые распадается электролит.

Тема 4. Фазовые равновесия и физико-химический анализ

4.1. Фазовые равновесия. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса

Определение понятий фаза, составляющее вещество, компонент. Фазовые равновесия. Химический потенциал компонентов в равновесных фазах.

Вывод правила фаз Гиббса (зависимость числа степеней свободы от количества компонентов системы и числа фаз). Определение максимального числа фаз системы на основании правила фаз Гиббса. Классификация систем по числу фаз, компонентов и числу степеней свободы.

Фазовые диаграммы состояния. Пространственные и плоскостные фазовые диаграммы.

4.2. Фазовые диаграммы однокомпонентных и двухкомпонентных систем

Плоскостная фазовая диаграмма «давление–температура» для воды как однокомпонентной системы. Понятие о кривых фазовых переходов.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса и его применение к равновесию между двумя конденсированными фазами.

Двухкомпонентные системы, максимальное число фаз двухкомпонентной системы по правилу Гиббса. Схема простейшей объемной диаграммы для системы двух компонентов. Плоскостные диаграммы «температура–состав», определяющие равновесие в системах «пар–жидкость» и «жидкость–кристалл» (диаграмма плавкос-

ти). Понятие о кривых охлаждения и точке эвтектики (криогидратная точка для водных растворов). Температура эвтектики и состав эвтектики для водного раствора хлористого натрия и других солей.

4.3. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей

Классификация жидких систем по степени растворимости компонентов. Эндо- и экзотермические процессы растворения. Фазовые диаграммы для ограниченно растворимых двойных систем (вода – анилин, вода – триэтиламин, вода – никотин и др.). Критическая температура взаимного растворения. Правило Алексева, определение критической температуры по правилу Алексева.

4.4. Давление насыщенного пара над идеальными и реальными двойными системами взаиморастворимых, ограниченно растворимых и нерастворимых жидкостей

Простейшие (идеальные) растворы. Вывод уравнения давления насыщенного пара над идеальным раствором взаиморастворимых жидкостей (давление пара над раствором как функция давления пара над чистыми компонентами и мольной долей одного из компонентов). Фазовая диаграмма «давление пара – состав» для идеального бинарного раствора. Идеальные растворы. Положительное и отрицательное отклонение давления насыщенного пара в реальных растворах, причины отклонения.

Взаимонерастворимые жидкости. Диаграммы «давление пара – состав» и «температура кипения – состав». Практическое применение свойств смеси взаимонерастворимых жидкостей в процессе перегонки с водяным паром.

Ограниченно растворимые жидкости. Диаграмма «состав – давление пара» для системы с ограниченной растворимостью жидкостей.

4.5. Состав пара над раствором взаиморастворимых жидкостей. Законы Коновалова

Зависимость состава пара над раствором от летучести компонентов, изменение состава пара в зависимости от соотношения давления пара над чистыми компонентами. Первый закон Коновалова,

объясняющий увеличение содержания компонентов в паровой фазе при изменении концентрации раствора. Иллюстрация закона на фазовых диаграммах «состав – давление пара» и «состав – температура кипения».

Особенности азеотропных растворов. Точка максимума или минимума на кривых общего давления и температуры кипения растворов. Второй закон Коновалова. Азеотропные растворы (вода – этанол, этанол – бензол и др.).

Дистилляция двойных систем. Дистилляция систем первого типа (неазеотропных растворов). Промышленный процесс дистилляции – ректификация. Принцип действия ректификационной колонны. Особенности разделения систем второго типа, имеющих азеотропную точку.

4.6. Трехкомпонентные системы. Построение диаграмм состояния трехкомпонентных систем. Расслаивание в тройных системах

Особенности построения пространственной фазовой диаграммы для тройной системы. Выражение состава тройных систем при помощи треугольника Гиббса – Розебума. Схема фазовой диаграммы тройной системы и ее анализ (построение плоскостных фазовых диаграмм при определенных температурах).

Ограниченная взаимная растворимость в тройных системах. Объемная диаграмма тройной системы с ограниченной растворимостью компонентов. Критическая температура растворения (верхняя или нижняя в зависимости от эндо- или экзотермичности процесса растворения). Примеры тройных систем с расслоением (вода – этанол – амиловый спирт, бензол – этанол – вода и др.).

Третий компонент в двухслойной жидкой системе (две несмешивающиеся жидкости). Растворимость третьего компонента в каждой из жидкостей, коэффициент распределения. Закон Нернста – Шилова. Экстракция как процесс выделения компонентов из смесей, уравнение для расчета количества экстрагированного вещества с учетом коэффициента распределения, объемов раствора и растворителя, а также массы растворенного вещества и числа повторений экстракции.

Тема 5. Растворы электролитов

5.1. Растворы электролитов

5.1.1. Теория электролитической диссоциации Особенности теории сильных электролитов Равновесие в растворах электролитов

Электронная и ионная проводимость. Электролиты как проводники второго рода. Отличие свойств растворов электролитов от неэлектролитов (давление пара над раствором, температура кипения и замерзания растворов, осмотическое давление).

Теория электролитической диссоциации Аррениуса, ее недостатки, ограниченность применения к концентрированным растворам слабых электролитов. Современные представления о растворах электролитов (взаимодействие ионов с молекулами растворителя, понятие о сольватации, теплоты гидратации некоторых ионов по Мищенко, степень диссоциации электролита, сильные и слабые электролиты). Определение степени диссоциации разбавленного раствора слабого электролита. «Кажущаяся» степень диссоциации сильных электролитов.

Обратимость процессов диссоциации слабых электролитов. Равновесие в растворах электролитов, константа диссоциации, выражение константы через концентрации и активности. Понятие о коэффициенте активности, его физический смысл, численное значение. Выражение константы диссоциации через степень диссоциации для бинарного электролита (закон разведения Оствальда). Произведение активностей ионов при заданной температуре (произведение растворимостей).

Изменение изобарного потенциала в реакциях диссоциации (уравнение изотермы химической реакции применительно к электролитам). Изменение изобарного потенциала при стандартных условиях.

Понятие об ионной силе раствора электролита; ионная сила раствора как полусумма произведений из концентраций всех ионов на квадрат их заряда.

5.1.2. Электропроводность растворов электролитов

Общее и удельное сопротивление проводников. Удельная электропроводность растворов электролитов, ее размерность, зависимость электропроводности от подвижности ионов и концентрации раствора.

Эквивалентная электропроводность раствора электролитов, математическое выражение электропроводности, ее размерность. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления раствора. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении.

Уравнение для расчета эквивалентной электропроводности при данном разведении для слабых и сильных электролитов. Выражение константы диссоциации слабого электролита через эквивалентную электропроводность.

Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от температуры.

5.2. Теория электродвижущих сил

Понятие о гальванических элементах. Работы Гальвани и Вольта. «Мокрые» и «сухие» элементы. Значение гальванических элементов в технике.

5.2.1. Образование электродного потенциала

Явления на границе раздела фаз. Образование двойного электрического слоя на границе металл–раствор (полярная жидкость). Работа выхода иона и энергия гидратации иона в растворе. Плотный и диффузный слой ионов. Разность потенциалов между электродом и раствором как электродный потенциал (скачок потенциала), падение величины электродного потенциала по мере удаления от поверхности электрода. Влияние концентрации ионов в растворе на величину электродного потенциала.

5.2.2. Термодинамика превращения химической энергии в электрическую

Обратимые и необратимые химические реакции. Необратимый химический процесс при погружении цинковой пластинки в раствор, содержащий ионы меди; тепловой эффект процесса.

Особенности распределения энергии обратимой реакции (свободная, связанная энергия). Обратимый химический процесс в гальваническом элементе, строение и принцип действия гальванического элемента Даниэля – Якоби, превращение химической энергии в электрическую. Запись гальванических цепей. Электродвижущая сила гальванического элемента как разность электродных потенциалов.

5.2.3. Вычисление ЭДС гальванического элемента Расчет электродных потенциалов

Работа химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Выражение работы через ЭДС элемента и количество прошедшего электричества. Вывод формулы для расчета ЭДС на основе уравнения изотермы химической реакции. Стандартная ЭДС элемента, ее связь с константой равновесия реакции, протекающей в элементе.

ЭДС как разность электродных потенциалов. Анализ термодинамического уравнения ЭДС, вывод уравнения для расчета электродного потенциала. Электроды, обратимые относительно катиона и аниона.

5.2.4. Классификация электродов. Определение электродных потенциалов. Стандартные электроды

Электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные электроды, электроды сравнения (водородный, каломельный, хингидронный, хлорсеребряный, стеклянный).

Абсолютный и относительный электродный потенциал. Понятие о стандартном полуэлементе, давление газообразного водорода. Нормальный потенциал водородного электрода при стандартных и нестандартных условиях. Недостатки водородного электрода. Примеры определения нормальных электродных потенциалов цинкового и медного электродов. Ряд напряжений металлов.

Каломельный электрод как электрод второго ряда, химическая реакция в полуэлементе, численное значение электродного потенциала.

Устройство и применение стеклянного электрода.

Тема 6. Химическая кинетика и катализ

Многообразие в природе химических реакций, протекающих с различной скоростью. Основные факторы, влияющие на скорость химических процессов (природа реагирующих веществ, тип химической связи, агрегатное состояние вещества, температура и давление, концентрация реагирующих веществ, присутствие катализаторов).

6.1. Простые и сложные реакции. Цепные процессы Фотохимические реакции

Классификация химических реакций: простые и сложные. Параллельные, последовательные и сопряженные реакции.

Цепные реакции, способы их зарождения, схема простейшего цепного механизма реакции; факторы, обуславливающие длину цепи. Обрыв цепи. Значение цепных химических процессов в технике (получение спиртов, кислот, альдегидов, кетонов, газовые процессы горения, реакции полимеризации и др.).

Фотохимические реакции, закон фотохимической эквивалентности.

6.2. Кинетика гомогенных реакций. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ

Математическое выражение средней и абсолютной скорости реакции; скорость моно-, би- и тримолекулярных реакций; зависимость ее от концентрации реагирующих веществ.

Порядок химических реакций, определение порядка реакций. Вывод уравнения константы скорости реакции первого порядка. Вывод уравнения константы скорости реакций второго порядка.

Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ в закрытых системах. Методы измерения скорости реакций.

Химические реакции в открытых системах. Реактор идеального смешения. Схема. Принцип работы. Кинетика реакций в реакторе идеального смешения на примере мономолекулярной односторонней реакции. Стационарный режим.

Реактор идеального вытеснения. Кинетика реакций в реакторе идеального вытеснения.

6.3. Влияние температуры на скорость реакций Энергия активации

Влияние температуры на экзо- и эндотермические реакции. Графическое изображение зависимости скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса; физическое истолкование постоянных уравнения. Расчет константы скорости реакции при заданной температуре на основании уравнения Аррениуса.

Вывод дифференциального уравнения Аррениуса исходя из уравнения изохоры химической реакции; анализ уравнения. Понятие об энергии активации, графическое представление энергии активации на примере экзотермического процесса.

Приближенный способ расчета константы скорости реакции, понятие о температурном коэффициенте скорости, погрешность расчета.

6.4. Каталитические химические реакции

Понятие о катализе и катализаторах; положительный и отрицательный катализ, специфичность действия катализаторов; ферментативный катализ, понятие о ферментах и энзимах. Автокаталитические процессы. Понятие об ингибиторах и промоторах. Снижение активности катализаторов; каталитические яды.

Особенности кинетики каталитических реакций. Гомогенные каталитические реакции; примеры промышленно важных реакций. Схема процесса получения конечного продукта с участием катализатора, понятие о промежуточном активном комплексе. Классификация каталитических реакций кислотно-основного типа. Специфический кислотный катализ. Специфический основной катализ. Общий кислотно-основной катализ. Электрофильно-нуклеофильный катализ. Окислительно-восстановительный катализ. Автокатализ.

Гетерогенный катализ, его особенность. Факторы, влияющие на активность катализатора. Структура поверхности гетерогенных катализаторов. Катализаторы кислотного-основного типа. Оксиды переходных металлов. Металлы-катализаторы. Механизм гетерогенно-каталитических реакций. Кислотно-основной, окислительно-восстановительный катализ. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций на равнодоступной поверхности.

Макрокинетика гетерогенно-каталитических реакций. Проточные и непроточные реакторы.

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

1. Основные теоретические положения

1.1. Первый закон термодинамики

Применение первого закона термодинамики к различным процессам

Первое начало термодинамики утверждает, что теплота Q , переданная системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы W :

$$Q = \Delta U + W. \quad (1)$$

Для бесконечно малых элементарных процессов

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W, \quad (2)$$

где pdV – элементарная работа, совершаемая системой против внешнего давления; δW – сумма всех остальных видов элементарных работ.

Для изохорных процессов, протекающих при постоянном объеме ($V = \text{const}$):

$$\delta Q_V = dU; Q_V = \Delta U, \quad (3)$$

т. е. при $V = \text{const}$ вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии.

Для изобарных процессов, протекающих при постоянном давлении ($p = \text{const}$):

$$\delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV). \quad (4)$$

Обозначив $U + pV = H$, где H – функция состояния, называемая энтальпией, получаем

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H, \quad (5)$$

т. е. когда теплота передается системе при $p = \text{const}$, она расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение работы расширения.

По известному значению теплового эффекта реакции при постоянном давлении (ΔH) можно рассчитать тепловой эффект реакции при постоянном объеме (ΔU):

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT, \quad (6)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных продуктов реакции и исходных веществ ($\Delta n = \sum n_{\text{прод.}} - \sum n_{\text{исх. вещ.}}$).

Одним из следствий первого начала термодинамики является открытый в 1836 г. русским химиком Г.И. Гессом закон, который является основой всех термохимических расчетов: тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется конечным и начальным состоянием системы.

На основании закона Гесса можно рассчитать тепловой эффект любой химической реакции при стандартных условиях. Для изобарного процесса тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования продуктов реакции и теплотами образования исходных веществ:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(\sum_1^{\nu} \nu_i \cdot \Delta_f H_{298}^0 \right)^{\text{прод.}} - \left(\sum_1^{\nu} \nu_i \cdot \Delta_f H_{298}^0 \right)^{\text{исх. реак.}}, \quad (7)$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ – стандартная теплота образования, под которой понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моля вещества. Стандартные теплоты образования всех элементов равны 0; m_i , n_i – стехиометрические коэффициенты.

Абсолютные значения стандартных теплот образования многих простых и сложных веществ приводятся в справочных термодинамических таблицах [3, список дополнительной литературы].

Закон Гесса справедлив при любых температурах, но в справочниках отсутствуют значения теплот образования всех реагентов при $T \neq 298 \text{ K}$.

Поэтому при исследовании температурной зависимости тепловых эффектов химических реакций используют уравнение Кирхгофа.

Если реакция протекает при $p = \text{const}$, дифференциальная форма уравнения Кирхгофа имеет вид

$$d \left(\Delta_r H^0 \right) = \Delta C_p dT; \quad (8)$$

при $V = \text{const}$

$$d(\Delta_r U^0) = \Delta C_V dT, \quad (9)$$

где C_p – изобарная теплоемкость, C_V – изохорная теплоемкость.

Интегрируя уравнения (8) в пределах от $T_1 = 298$ К до T , получим:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT. \quad (10)$$

В случае реакции, протекающей при постоянном объеме, зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением

$$\Delta U_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta C_V dT. \quad (11)$$

При вычислении интегралов в уравнениях (10) и (11) следует учитывать, что теплоемкость зависит от температуры.

Зависимость $\Delta C_p = f(T)$ выражается в виде степенных рядов.

Для органических веществ:

$$C_p = a + bT + cT^2; \quad (12)$$

для неорганических веществ:

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}.$$

Коэффициенты a , b , c , c' представлены в таблицах физико-химических величин.

1.2. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики устанавливает критерии, позволяющие определить направление самопроизвольного протекания процессов.

Закон имеет несколько формулировок, был впервые сформулирован Клаузиусом: невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему.

Самопроизвольными называют процессы, которые протекают в системе без затраты энергии извне.

Различают необратимые и обратимые процессы. Необратимые процессы идут самопроизвольно лишь в одном направлении. После протекания этих процессов, сопровождающихся изменениями в системе и окружающей среде, невозможно вернуть одновременно и систему и окружающую среду в исходное состояние.

Обратимыми являются процессы, после которых систему и окружающую среду можно вернуть в исходное состояние.

Смысл второго закона термодинамики состоит в том, что любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное.

Иначе говоря, самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе.

Для характеристики меры неупорядоченности используется термодинамическая функция, называемая энтропией.

Нагревание вещества приводит к увеличению энтропии, а охлаждение – к уменьшению. При приближении к абсолютному нулю ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$) энтропия стремится к нулю, что позволяет определять абсолютные значения энтропии различных веществ. Абсолютные энтропии простых и сложных веществ при стандартных условиях S^0_{298} приводятся в таблицах физико-химических величин.

Увеличение энтропии ΔS при протекании процесса должно превышать или быть равным отношению количества теплоты Q , переданного системе, к температуре T , при которой теплота передается:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}; \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (13)$$

Уравнение (13) представляет собой математическое выражение второго начала термодинамики. В этом уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

1.3. Изменение энтропии при различных процессах

В соответствии с уравнением (13), изменение энтропии при обратимом переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{Q}{T}. \quad (14)$$

1.3.1. Изменение температуры

При изменении температуры от T_1 до T_2 при постоянном давлении изменение энтропии определяется по формуле

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}; \quad (15)$$

если принять $C_p = \text{const}$, то

$$\Delta S = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (16)$$

Для изохорных процессов

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}; \quad (17)$$

при $C_V = \text{const}$

$$\Delta S = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (18)$$

1.3.2. Химические реакции

Изменение стандартной энтропии S_{298}^0 при протекании химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \nu_i \cdot S_{i,298}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum \nu_i \cdot S_{i,298}^0 \Big|_{\text{исх}}. \quad (19)$$

Стандартной энтропией ΔS_{298}^0 называется энтропия 1 моль вещества в его стандартном состоянии. Абсолютные значения стандартных энтропий многих простых и сложных веществ приводятся

в справочных термодинамических таблицах [3 дополнительного списка].

Энтропия химической реакции при любой температуре и постоянном давлении, если во всем интервале температур нет фазовых переходов, определяется по формуле

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}. \quad (20)$$

1.4. Условия самопроизвольного протекания процессов

1.4.1. Процессы, протекающие при постоянном объеме и температуре

Для таких процессов критерием направленности процесса является изменение термодинамической функции A , называемой изохорно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гельмгольца:

$$A = U - TS. \quad (21)$$

Продифференцируем уравнение (21):

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT. \quad (22)$$

Найдем из (22) величину dU и подставим в объединенное уравнение I и II начал термодинамики:

$$TdS \geq dA + TdS + SdT + pdV. \quad (23)$$

При постоянных объеме и температуре $dV = 0$, $dT = 0$, тогда

$$dA \leq 0. \quad (24)$$

При постоянных объеме и температуре самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением изохорно-изотермического потенциала. При достижении минимального при данных условиях значения A в системе устанавливается равновесие. Таким образом по знаку ΔA в системе можно определить направление процесса.

1.4.2. Процессы, протекающие при постоянных давлении и температуре

Для выяснения возможности протекания изобарно-изотермических процессов применяется термодинамическая функция G , называемая свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом:

$$G = H - TS. \quad (25)$$

Продифференцируем это выражение, учитывая уравнение (4):

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT. \quad (26)$$

Найдем из уравнения (26) величину dU и подставим в объединенное уравнение I и II начал термодинамики:

$$dG \leq Vdp - SdT. \quad (27)$$

При постоянных давлении и температуре: $dp = dT = 0$:

$$dG \leq 0. \quad (28)$$

При постоянных давлении и температуре самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Когда G достигнет минимального при данных условиях значения, в системе установится равновесие $dG = 0$.

Таким образом, рассчитав ΔG химической реакции, не проводя эксперимента, можно дать ответ о принципиальной возможности ее протекания:

$\Delta G < 0$ – в системе самопроизвольно протекает реакция в прямом направлении;

$\Delta G = 0$ – в системе установилось равновесие;

$\Delta G > 0$ – в системе самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении.

Изменение свободной энергии Гиббса можно вычислить по формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (29)$$

предварительно определив тепловой эффект реакции ΔH_T^0 и изменение энтропии ΔS_T^0 .

1.5. Связь между изменением свободной энергии Гиббса и константой равновесия

Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, связь между ΔG^0 и константой равновесия K_p выражается уравнением изотермы химической реакции.

Предположим, что реакция протекает в смеси идеальных газов A , B , C и D , взятых в произвольных неравновесных количествах, которым соответствуют парциальные давления P'_A , P'_B , P'_C , и P'_D :



Уравнение изотермы для данного случая имеет вид

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P'_D{}^{\nu_4} \cdot P'_C{}^{\nu_3}}{P'_A{}^{\nu_1} \cdot P'_B{}^{\nu_2}}. \quad (30)$$

При протекании химической реакции через некоторое время наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций станут равными. Это означает, что система достигла равновесного состояния. При наступлении химического равновесия количество всех веществ A , B , C и D не будет изменяться во времени.

Поскольку в момент равновесия $\Delta G_T = 0$, получим уравнение изотермы для условий равновесия:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{P_{D,\text{равн.}}^{\nu_4} \cdot P_{C,\text{равн.}}^{\nu_3}}{P_{A,\text{равн.}}^{\nu_1} \cdot P_{B,\text{равн.}}^{\nu_2}}. \quad (31)$$

Обозначим:

$$\frac{P_{D,\text{равн.}}^{\nu_4} \cdot P_{C,\text{равн.}}^{\nu_3}}{P_{A,\text{равн.}}^{\nu_1} \cdot P_{B,\text{равн.}}^{\nu_2}} = K_p ; \quad (32)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (33)$$

Величина K_p , постоянная для данной реакции при данной температуре, называется константой равновесия химической реакции.

Выражение (32) связывает равновесные парциальные давления ($P_{i,\text{равн}}$) веществ, участвующих в реакции, и носит название закона действия масс.

2. Пример выполнения термодинамических расчетов

Для химической реакции, являющейся частью технологического процесса и протекающей в соответствии с уравнением



1. Рассчитать тепловой эффект реакции при $t = 520 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$.
2. Определить термодинамическую вероятность реакции при заданных условиях.

Дано*:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/К·моль	$C_P^0, \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$			
			Коэффициенты уравнения $C_P^0 = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,85	186,19	17,45	60,46	-1,117	-
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0,00	205,03	31,46	3,39	-	-3,77
$\text{НСНО}_{(\text{г})}$	-115,9	218,80	18,82	58,38	-15,61	-
H_2O	-241,84	188,74	30,00	10,71	-	0,33

* Значения физико-химических величин – см. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.Д. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

Решение

1. Тепловой эффект реакции при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$ ($\Delta_r H_{298}^0$):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \left(\sum_{j=1}^i n_j \cdot \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{продуктов}} - \left(\sum_{i=1}^i m_i \cdot \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{исходных}} = \\ &= [\Delta H_{f,298}^0 \text{НСНО}_{(\text{г})} + \Delta H_{f,298}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}] - [\Delta H_{f,298}^0 \text{CH}_{4(\text{г})} + \Delta H_{f,298}^0 \text{O}_{2(\text{г})}] = \\ &= (-115,9) + (-241,84) - (-74,85) + 0 = -357 + 74,85 = \\ &= -282,89 \text{ кДж/моль} = -282,89 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

2. Тепловой эффект реакции при $p = 1$ атм и данной температуре $520\text{ }^\circ\text{C} = 793\text{K}$ ($\Delta_r H^0_{793}$):

$$\Delta_r H^0_{793} = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{793} \Delta C_p^0 dT;$$

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

(a, b, c, c' зависят только от природы вещества);

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}) =$$

$$= \Delta_r H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + (\frac{\Delta b}{2})(T^2 - 298^2) +$$

$$+ (\Delta c/3)(T^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{T} - \frac{1}{298});$$

$$\Delta a = (\sum_{j=1}^j n_j \cdot a_j)_{\text{продуктов}} - (\sum_{i=1}^i m_i \cdot a_i)_{\text{реагентов}} =$$

$$= (18,82 + 30,00) - (17,45 + 31,46) = 48,82 - 48,91 = -0,09;$$

$$\Delta b = (\sum_{j=1}^j n_j \cdot b)_{\text{продуктов}} - (\sum_{i=1}^i m_i \cdot b)_{\text{реагентов}} =$$

$$= 10^{-3} [(58,38 + 10,71) - (60,46 + 3,39)] = 5,24 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = (\sum_{j=1}^j n_j \cdot c)_{\text{продуктов}} - (\sum_{i=1}^i m_i \cdot c)_{\text{реагентов}} =$$

$$= 10^{-6} [(-15,61 + 0) - (-1,117 + 0)] = -14,493 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta c' = (\sum_{j=1}^j n_j \cdot c')_{\text{продуктов}} - (\sum_{i=1}^i m_i \cdot c')_{\text{реагентов}} =$$

$$= 10^5 [(0 + 0,33) - (0 + 3,77)] = 4,10 \cdot 10^5;$$

$$\Delta_r H^0_{793} = -282,89 \cdot 10^3 + (-0,09)(793 - 298) + \left(\frac{-5,24 \cdot 10^{-3}}{2} \right) \times \\ \times (793^2 - 298^2) + \left(\frac{-14,493 \cdot 10^{-6}}{3} \right) (793^3 - 298^3) - (-4,10 \cdot 10^5) \times \\ \times \left(\frac{1}{793} - \frac{1}{298} \right) = -282,94 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -282,94 \text{ кДж/моль}.$$

3. Изменение энтропии при $p = 1$ атм и $T = 298$ К ($\Delta_r S^0_{298}$):

$$\Delta_r S^0_{298} = \left(\sum_{j=1}^j n_j \cdot S^0_{298} \right)_{\text{продуктов}} - \left(\sum_{i=1}^i m_i \cdot S^0_{298} \right)_{\text{реагентов}} = \\ = [S^0_{298} \text{HCHO}_{(г)} + S^0_{298} \text{H}_2\text{O}_{(г)}] - [S^0_{298} \text{CH}_4_{(г)} + S^0_{298} \text{O}_2_{(г)}] = \\ = (218,8 + 188,74) - (186,19 + 205,03) = \\ = 407,54 - 391,22 = 16,32 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

4. Изменение энтропии при $p = 1$ атм и данной температуре $T = 793$ К ($\Delta_r S^0_{793}$):

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0 dT}{T} = \\ = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2})}{T} dT = \\ = \Delta S^0_{298} + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b (T - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right); \\ \Delta_r S^0_{793} = 16,32 + (-0,09) \cdot \ln \frac{793}{298} + 10^{-3} \cdot 5,24(793 - 298) + \\ + (10^{-6} \left(-\frac{14,493}{2} \right)) (793^2 - 298^2) - \frac{4,1}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{793^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 16,9 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

5. Изменение изобарно-изотермического потенциала при $p = 1$ атм и $T = 298$ К ($\Delta_r G^0_{298}$):

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T.$$

При $T = 298$ К:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0_{298} &= \Delta_r H^0_{298} - 298(\Delta_r S^0_{298}) = -282,89 \cdot 10^3 - 298 \cdot 16,32 = \\ &= -287,76 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -287,76 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

6. Изменение изобарно-изотермического потенциала при $p = 1$ атм и данной температуре $T = 793$ К ($\Delta_r G^0_{793}$):

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T$$

При $T = 793$ К

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0_{793} &= \Delta_r H^0_{793} - 793\Delta_r S^0_{793} = -282,94 \cdot 10^3 - 793 \cdot 16,9 = \\ &= -296,34 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -296,34 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

7. Тепловой эффект реакции ($V = \text{const}$) при $T = 298$ К ($\Delta_r U^0_{298}$):

$$\Delta_r U^0_T = \Delta_r H^0_T - \Delta nRT;$$

$$\Delta n = \left(\sum_{j=1}^j n_j \cdot A \right)_{\text{продуктов}} - \left(\sum_{i=1}^i m_i \cdot A \right)_{\text{реагентов}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0,$$

где A – обозначение вещества.

(При расчете Δn учитывают стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ);

$R = 8,314$ Дж/К·моль.

При $T = 298$ К: $\Delta nRT = 0 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0$;

$$\Delta_r U^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - 0 = -282,89 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -282,89 \text{ кДж/моль}.$$

8. Тепловой эффект реакции ($V = \text{const}$) при данной температуре $T = 793\text{K}$ ($\Delta_r U^0_{793}$):

$$\Delta_r U^0_T = \Delta_r H^0_T - \Delta n RT;$$

$$\Delta n = \left(\sum_{j=1}^j n_j \cdot A \right)^{\text{продуктов}} - \left(\sum_{i=1}^i m_i \cdot A \right)^{\text{реагентов}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

При $T = 793\text{ K}$: $\Delta n RT = 0$;

$$\begin{aligned} \Delta_r U^0_{793} &= \Delta_r H^0_{793} - 0 = -282,94 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = \\ &= -282,94 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

ВЫВОД. Изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG^0_T при $T = 793\text{K}$ равно $-296,34 \text{ кДж/моль}$ (< 0), следовательно, реакция протекает в сторону образования продуктов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

По курсу «Физическая химия» студенты заочного факультета выполняют одну контрольную работу.

Для выполнения контрольных работ студент может выбрать любой учебник из списка основной и дополнительной литературы. Из источников дополнительной литературы предпочтителен «Курс физической химии» В.А. Киреева

При подготовке контрольных работ студент может также пользоваться другими учебниками и учебными пособиями по данной дисциплине.

Номер варианта контрольных работ определяется по последней цифре шифра. Например, если последняя цифра шифра 0, то студент отвечает на контрольные вопросы: 0, 10, 20, 30, 40 и т. д.; если последняя цифра шифра 4, то следует ответить на вопросы: 4, 14, 24, 34, 44 и т. д.

Контрольные работы высылаются в институт.

Ответы на вопросы контрольных работ не должны быть дословно переписаны из соответствующего раздела учебника или учебного пособия. Ответ следует излагать своими словами, акцентируя внимание на главных моментах темы.

Рисунки и графики должны быть выполнены аккуратно карандашом, с информацией, необходимой для понимания ответа на вопрос.

Контрольные работы, дословно соответствующие тексту учебника, будут возвращаться на исправление.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

0. Предмет физической химии и ее значение.
1. Понятие о сродстве к электрону и электроотрицательности элементов.
2. Ковалентная неполярная и полярная химическая связь.
3. Дайте объяснение ионной связи.
4. Что называется донорно-акцепторной связью?
5. Объясните явление поляризации и рефракции.
6. Раскройте сущность водородной связи.
7. Понятие о межмолекулярных силах Ван-дер-Ваальса.
8. Предмет химической термодинамики. Основные понятия.
9. Объясните сущность термодинамических функций, их внутреннюю энергию и энтальпию.
10. Работа расширения идеальных газов в зависимости от условий процесса.
11. Первый закон термодинамики. Тепловые эффекты изохорных и изобарных процессов.
12. Закон Гесса для расчета тепловых эффектов химических реакций и фазовых переходов.
13. Теплота сгорания веществ. Расчет тепловых эффектов по теплоте сгорания.
14. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
15. Второй закон термодинамики, его формулировка.
16. Энтропия. Как изменяется энтропия в адиабатных условиях?
17. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Изохорно-изотермический потенциал.
18. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Изобарно-изотермический потенциал.
19. Соотношение между важнейшими термодинамическими функциями. Уравнение Гиббса–Гельмгольца.
20. Понятие о химическом потенциале. Изменение химического потенциала в обратимых и необратимых процессах.
21. Влияние изменения внешних условий на равновесие. Принцип Ле-Шателье.
22. Расчеты тепловых эффектов химических реакций и фазовых переходов.
23. Общее условие равновесия в гетерогенных системах.

24. Закон равновесия фаз. Правило фаз Гиббса.
25. Однокомпонентные системы. Фазовая диаграмма воды в области невысоких давлений.
26. Растворы. Способы выражения состава растворов.
27. Понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором. Закон Рауля.
28. Температура кристаллизации разбавленных растворов. Криоскопическая постоянная.
29. Температура кипения разбавленных растворов. Эбулиоскопическая постоянная.
30. Осмотическое давление разбавленных растворов. Уравнение Вант-Гоффа.
31. Определение молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим методом.
32. Давление насыщенного пара в простейших (идеальных) растворах.
33. Давление насыщенного пара в различных системах. Положительное и отрицательное отклонение давления пара.
34. Активность и коэффициент активности.
35. Состав пара растворов, содержащих летучие компоненты.
36. Температура кипения реальных растворов.
37. Дистилляция двойных смесей.
38. Объясните принцип работы ректификационной колонны.
39. Давление насыщенного пара в системах из взаимонерастворимых жидкостей. Объясните процесс перегонки с водяным паром в указанных системах.
40. Растворы газов в жидкостях. Закон Генри.
41. Взаимная растворимость жидкостей. Правило Алексева.
42. Третий компонент в двухслойной жидкой системе. Закон распределения.
43. Кристаллизация из растворов. Диаграммы состояния в простых системах с эвтектикой.
44. Понятие о термическом анализе.
45. Фазовые диаграммы для систем, компоненты которых образуют смешанные кристаллы (твердые растворы).
46. Закон действия масс. Через какие величины выражаются константы равновесия?
47. Уравнение изотермы химической реакции.

48. Уравнения изобары и изохоры для химической реакции. Практическое использование этих уравнений.
49. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях.
50. В чем состоит сущность тепловой теоремы?
51. Как рассчитываются абсолютные энтропии?
52. Как рассчитывается изменение энергии Гиббса в реакциях образования химических соединений?
53. Расчет изменения энтропии при химической реакции.
54. Как зависит константа равновесия химической реакции от температуры?
55. Сильные и слабые электролиты. Свойства растворов слабых электролитов.
56. Сильные электролиты. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов.
57. Удельная электропроводность электролитов.
58. Эквивалентная электропроводность растворов электролитов.
59. Электропроводность растворов сильных электролитов.
60. Какие две группы процессов относятся к электродным процессам?
61. Какие химические процессы протекают при работе гальванического элемента?
62. Обратимые и необратимые электрические цепи в гальваническом элементе.
63. Электродный потенциал и ЭДС гальванических элементов.
64. Объясните принцип работы водородного электрода.
65. Что называется каломельным электродом и как он работает?
66. Как практически изменяются ЭДС элементов?
67. Нормальный элемент Вестона.
68. Какие электрические цепи называются концентрационными?
69. Как возникает диффузионный потенциал? Методы его расчета.
70. Какие электроды называются окислительно-восстановительными? Окислительно-восстановительные цепи.
71. Как зависит скорость реакций от концентрации реагирующих веществ?

72. Классификация химических реакций по признаку молекулярности и порядку реакций.

73. Выведите уравнение для определения скорости реакции первого порядка.

74. Выведите уравнение для расчета скорости реакции второго порядка.

75. Какие виды сложных реакций Вы знаете?

76. Методы определения порядка реакции.

77. Как влияет температура на скорость химической реакции?

78. Понятие энергии активации.

79. Как рассчитываются константы скоростей реакций и энергии активации?

80. Какие реакции называются цепными?

81. Какое явление называется катализом?

82. Объясните сущность гомогенного катализа.

83. Какие реакции называются фотохимическими?

84. В чем особенность кинетики гетерогенных процессов?

85. Сущность гетерогенного катализа.

86. Какие основные теории гетерогенного катализа Вам известны?

87. Как зависит скорость химических реакций от концентрации реагирующих веществ в закрытых системах?

88. Кинетика реакций в открытых системах.

89. Реактор идеального смешения.

90. Реактор идеального вытеснения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

Стромберг А.Г., Семченко Д.Г. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2006. – 557 с.

Дополнительный

1. **Киреев В.А.** Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.

2. **Киселева Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В.** Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 321 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

4. **Николаев Л.А.** Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1979. – 371 с.

5. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / Под ред. С.Ф. Белевского. – М.: Высш. шк., 1979. – 119 с.

6. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии. – СПб.: Химия, 1995. – 368 с.

7. **Краснов К.С., Воробьев М.К., Годнев Н.Н.** и др. Физическая химия. В 2 кн. – М.: Высш. шк., 1995

8. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Профессия, 2002. – 384 с.

9. **Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.

10. **Фролов Ю.Г., Белик В.В.** Физическая химия. – М.: Химия, 1993. – 464 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ	3
СОДЕРЖАНИЕ КУРСА.....	4
Тема 1. Элементы учения о строении вещества	4
Тема 2. Основы химической термодинамики	6
Тема 3. Свойства растворов	10
Тема 4. Фазовые равновесия и физико-химический анализ.....	12
Тема 5. Растворы электролитов	15
Тема 6. Химическая кинетика и катализ.....	18
ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ.....	21
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	34
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....	35
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	39

Волкова Ольга Владимировна
Никишова Наталья Ивановна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Учебно-методическое пособие

Ответственный редактор
Т.Г. Смирнова

Титульный редактор
Е.О. Трусова

Компьютерная верстка
Н.В. Гуральник

Дизайн обложки
Н.А. Потехина

Печатается
в авторской редакции

Подписано в печать 6.03.2015. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 2,56. Печ. л. 2,75. Уч.-изд. л. 2,5
Тираж 100 экз. Заказ № С 15

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

