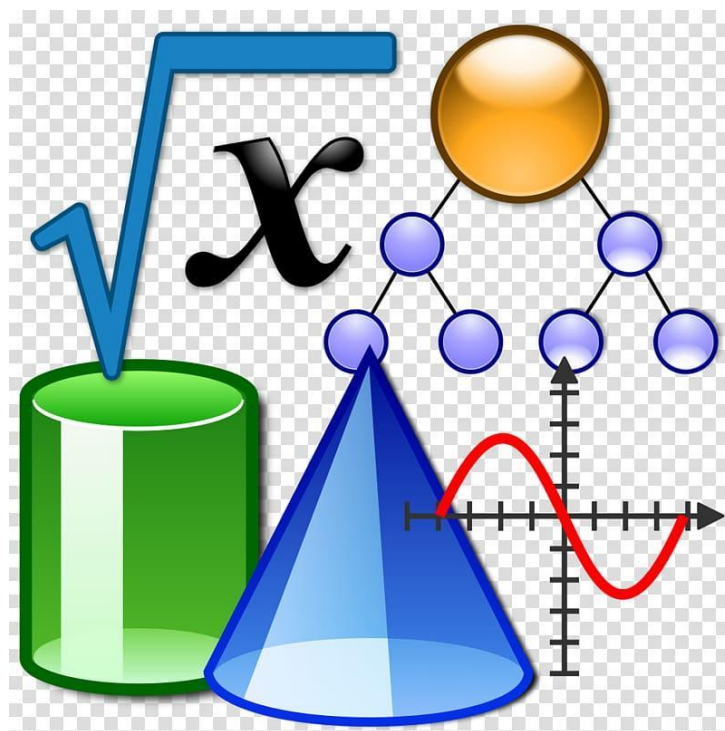


О.В. Волкова, А.С. Критченков
КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Санкт-Петербург
2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

О.В. Волкова, А.С. Критченков
КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ
ИТМО

по направлению подготовки 14.03.01, 16.03.03, 18.03.02, 19.03.01
в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2020

Волкова О.В., Критченков А.С., Краткий курс физической химии– СПб: Университет ИТМО, 2020. – 147 с.

Рецензент(ы):

Ишевский Александр Леонидович, доктор технических наук, профессор, доцент (квалификационная категория "ординарный доцент") факультета пищевых биотехнологий и инженерии, Университета ИТМО.

Пособие включает лекционный материал, отражающий основные разделы физической химии, изучаемые бакалаврами направлений подготовки 14.03.01, 16.03.03, 18.03.01, 19.03.01 и задачи с примером решений. Пособие может быть использовано для самостоятельного изучения дисциплины «Физическая химия».



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 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2020
© Волкова О.В., Критченков А.С., 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕРМОДИНАМИКА.....	9
1.1. Основные определения.....	9
1.2. Первый закон термодинамики	10
1.3. Теплоемкость. Выражение теплоемкости в изобарных и изохорных условиях.....	12
1.4. Термохимия. Тепловые эффекты реакций. Методы расчета тепловых эффектов	13
1.4.1. Закон Гесса.....	14
1.4.2. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Уравнение Кирхгофа	16
1.5. Второй закон термодинамики. Энтропия	17
1.6. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики. Характеристические функции	22
1.7. Химический потенциал.....	25
1.8. Закон действующих масс. Константа равновесия для газофазных реакций	27
1.9. Уравнение изотермы реакции	29
1.10. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары реакции.....	31
1.12. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики	34
1.13. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия по методу Темкина – Шварцмана	36
1.14. Пример выполнения термодинамических расчетов.....	37
2. РАСТВОРЫ	42

2.1. Сольватация	42
2.2. Теплоты растворения и разбавления	42
2.3. Разбавленные растворы	43
2.3.1. Закон Рауля.....	44
2.3.2. Температура кипения идеального раствора.....	47
2.3.3. Температура замерзания идеального раствора	48
2.3.4. Осмотическое давление идеального раствора.....	50
2.3.5. Активность. Коэффициент активности	50
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	53
3.2. Правило фаз Гиббса или закон равновесия фаз	54
3.2.1. Однокомпонентные системы.....	55
3.2.2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	56
3.2.3. Уравнение Клаперона-Клаузиса применительно к равновесию между двумя конденсированными фазами.....	57
3.3. Фазовые переходы первого и второго рода.....	58
3.3.1. Двухкомпонентные системы	61
3.3.2. Растворимые кристаллы – жидкий раствор в двухкомпонентных системах.....	61
3.4. Термический анализ.....	66
3.4.1. Равновесие жидкость – жидкость в двухкомпонентных системах.....	67
3.4.2. Равновесие пар – жидкий раствор в двухкомпонентных системах. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с неограниченной растворимостью жидкостей	69
3.4.3. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей	72

3.4.4. Равновесие пар – жидкий раствор в системах взаимно-нерастворимыми жидкостями.....	74
3.4.5. Физико-химические основы перегонки растворов	75
3.5. Трехкомпонентные системы.....	76
3.5.1. Закон распределения	77
3.5.3. Равновесие кристаллы – жидкий раствор в трехкомпонентной системе.....	79
3.5.4. Равновесие жидкость – жидкость в трехкомпонентных системах.....	81
4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	84
4.2. Формальная кинетика химических реакций.....	87
4.3. Кинетика химических реакций в закрытой системе	90
4.4. Кинетика реакций в открытых системах.....	92
4.4.1. Кинетика реакции в реакторе идеального смешения	92
4.4.2. Кинетика реакции в реакторе идеального вытеснения.....	95
4.5. Теория элементарного акта химического взаимодействия	96
5. КАТАЛИЗ	99
5.1. Особенности кинетики каталитических реакций.....	100
5.1.1. Кислотно-основной катализ	103
5.1.2. Окислительно-восстановительный катализ.....	105
5.2. Гетерогенный катализ	106
5.2.1. Структура поверхности гетерогенных катализаторов	106
5.2.2. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций на равнодоступной поверхности	108
5.2.3. Макрокинетика гетерогенно – каталитических процессов	110

ТЕСТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	114
Ответы к тестовым материалам	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – наука о закономерностях химических процессов и химических явлений. Опираясь на основные фундаментальные положения физики, она стремится к их количественному описанию. Объектами физической химии являются системы, в которых протекают химические превращения. Физическая химия служит теоретическим основанием химической и пищевой технологии.

К главным задачам физической химии относятся: установление связи между строением вещества и его реакционной способностью; изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность химических процессов, скорость их протекания, влияние на них среды, примесей, излучения; условия получения максимально выхода необходимых продуктов [5]. Физическая химия служит теоретическим основанием химической и пищевой технологии.

Предлагаемый краткий курс рассматривает следующие разделы: химическая термодинамика; свойства растворов; фазовые равновесия; кинетика химических реакций и катализ.

Химическая термодинамика рассматривает условия самопроизвольного течения процесса, условия равновесия и влияющих на него внешних факторов и позволяет определить тепловой баланс химических процессов [4].

В разделе "Растворы" рассмотрены зависимость основных свойств растворов от концентрации.

Для определения зависимости состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий рассматриваются диаграммы состояния.

Кинетика химических реакций изучает зависимость скорости химических реакций от внешних факторов, включая катализ.

Предлагаемый краткий курс содержит достаточно материалов для первоначального изучения предмета бакалаврами. Он содержит лекции, примеры решения задач и тесты для контроля усвоения теоретического материала. Изучение курса направлено на формирование компетенций, теоретического и практического усвоения материала.

В конце пособия приводится список рекомендуемых источников литературы.

В результате освоения материалов пособия обучающиеся приобретают следующие профессиональные компетенции, умения и навыки:

- знание основных законов физической химии, а также способов их применения для решения теоретических и практических задач;
- умение самостоятельно формулировать задачу физико-химического исследования в химических системах;
- владение навыками химической термодинамики и термохимии;
- знание основ статистической термодинамики;
- пользоваться справочной литературой, вести научную дискуссию по вопросам физической химии;
- владение навыками статистической термодинамики;
- знание современных методов вычисления изменения характеристических функций и константы равновесия, основы теории фазовых переходов веществ;
- умение выбирать оптимальные пути и методы решения поставленных задач;
- владение навыками производить расчеты и графически отображать полученные зависимости;
- знание основ химической кинетики, включая основные математические соотношения формальной кинетики и механизмы химических реакций;
- умение проводить химические расчеты;
- владение навыками основ теорий растворов;
- знание химических законов при выполнении теоретических и экспериментальных исследований;
- умение выбирать оптимальные методы и средства теоретических и экспериментальных исследований;
- владение навыками выбора методов и средств решения практических задач при проведении исследований.

Распределение трудозатрат студентов в аудитории и в процессе СРС представлено в соответствии с программой изучаемой дисциплины. В рамках самостоятельной работы студентам рекомендуется отвести на изучение теоретических материалов по плану лекций каждого раздела ориентировочно по 8 часов, на подготовку и выполнение практических работ и подготовку к промежуточному контролю ориентировочно по 5 часов и по 10 часов на самостоятельное изучение дополнительных источников информации.

1. ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика изучает процессы взаимного превращения разных видов энергии.

1.1. Основные определения

Системой называется тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и мысленно выделенных из окружающей среды. Система называется *изолированной*, если она не обменивается веществом и энергией с окружающей средой. Система, не обменивающаяся веществом с окружающей средой, называется *закрытой*. Система, обменивающаяся с окружающей средой и веществом, и энергией, называется *открытой*.

Совокупность всех химических и физических свойств системы характеризует ее состояние. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами и функциями. К параметрам состояния относятся переменные величины, которые могут быть заданы и измерены: температура T , объем V , давление p . Уравнение, описывающее взаимосвязь параметров состояния, называется уравнением состояния. Так, для идеального газа применимо уравнение состояния Менделеева-Клаперона:

$$pV = nRT, \quad (1.1)$$

где n – количество газа; R – универсальная газовая постоянная.

К термодинамическим функциям относят переменные величины, зависящие от параметров состояния, которые не могут быть непосредственно измерены. Их делят на функции процесса: теплота Q и механическая работа W , и функции состояния: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , изобарно-изотермический потенциал G и изохорно-изометрический потенциал A .

Термодинамическим процессом называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра.

Изменение функций состояния не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Изменение функций процесса зависит от того, при каких условиях и каким путем протекает процесс.

Термодинамика базируется на двух фундаментальных началах [1].

1.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики следует из закона сохранения энергии, согласно которому энергия не исчезает и не возникает из ничего при протекании процесса, она лишь может переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.2)$$

Теплота, подведенная к системе Q , расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и на совершение системой работы W .

Для бесконечно малых элементарных процессов

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W', \quad (1.3)$$

где pdV – элементарная работа, совершаемая системой против внешнего давления (работа расширения); $\delta W'$ – сумма всех остальных видов элементарных работ (электрическая, магнитная и т. д.) [1].

Уравнения (1.2) и (1.3) являются математическими выражениями первого закона термодинамики.

Теплота есть форма передачи энергии от одной системы к другой в результате столкновения молекул о границу их раздела. Количество теплоты является положительным, если тепло подводится к системе. Теплота является функцией процесса, т. е. зависит от пути процесса, поэтому в формуле (1.3) стоит знак частного дифференциала.

Внутренняя энергия есть совокупность всех видов энергии частиц в системе (поступательная и вращательная энергия молекул, колебательная энергия атомов, энергия движения электронов, внутренняя энергия и др.) [1]. Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и от параметров состояния системы, следовательно является экстенсивным свойством¹. Так как внутренняя энергия не зависит от пути процесса, она является функцией состояния, и в формуле (1.3) будет выражаться полным дифференциалом dU .

Абсолютное значение внутренней энергии не может быть определено, поэтому при расчетах оперируют конечным изменением внутренней энергии ΔU :

¹ **Экстенсивные свойства** пропорциональны массе системы (U, V, S, c).

Интенсивные свойства не зависят от массы системы (T, p , молярная концентрация, молярный объем).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.4)$$

где U_2, U_1 – значения U в конечном и начальном состояниях системы.

Величина $\Delta U > 0$, если внутренняя энергия системы при протекании в ней процесса возрастает; $\Delta U < 0$, если внутренняя энергия системы при протекании в ней процесса убывает.

Работа процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии. Работа системы является положительной, если ее совершает сама система. Работа системы часто состоит из работы расширения $p dV$ (работы против внешнего давления) и всех остальных видов работ. Все виды работ, кроме работы расширения, называют полезной работой.

Для конечного процесса работа расширения равна

$$W = \int_{V_2}^{V_1} p dV = p(V_2 - V_1). \quad (1.5)$$

Работа характеризует не состояние системы, а процесс, в котором участвует система, следовательно, является функцией процесса, и в формуле (1.3) перед работой стоит знак δ .

Процессы, в которых участвует система, могут протекать при различных условиях.

1. *Изохорный процесс.* При изохорном процессе объем системы остается постоянным: $dV = 0$. Тогда элементарная работа расширения системы будет $p dV = 0$. При этом уравнение (1.3) приобретает вид

$$\delta Q_V = dU \quad (1.6)$$

и

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (1.7)$$

Следовательно, при $V = \text{const}$ вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии. Из уравнения (1.7) следует, что при $V = \text{const}$ теплота Q_V приобретает свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути процесса [1].

2. *Изобарный процесс.* При изобарном процессе давление остается постоянным ($p = \text{const}$)

$$p dV = d(pV). \quad (1.8)$$

При этом уравнение (1.3) приобретает вид

$$\delta Q = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH, \quad (1.9)$$

$$U + pV = H, \quad (1.10)$$

где H – энтальпия. Энтальпия является функцией состояния, dH – полный дифференциал.

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (1.11)$$

Следовательно при $p = \text{const}$ теплота, подведенная к системе расходуется не только на увеличение внутренней энергии, но и на совершение работы против внешнего давления – работы расширения. Теплота Q_p при $p = \text{const}$ приобретает свойства функции состояния.

1.3. Теплоемкость. Выражение теплоемкости в изобарных и изохорных условиях

Теплоемкость любого тела определяется как отношение количества тепла, переданного этому телу к наблюдаемому изменению его температуры. При физико-химических процессах обычно используют молярную теплоемкость C_m .

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1.12)$$

Молярная теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить 1 молю вещества для нагревания его на 1 К:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1.13)$$

При изобарном процессе все подводимое к системе тепло идет на приращение ее энтальпии ($p = \text{const}$) $\delta Q_p = dH$. Изобарная теплоемкость равна

$$\frac{\delta Q_p}{dT} = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p = C_p. \quad (1.14)$$

При изохорном процессе подведенное к системе тепло идет на увеличение внутренней энергии системы ($p = \text{const}$) $\delta Q_V = dU$. Изохорная теплоемкость равна

$$\frac{\delta Q_V}{dT} = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V = C_V. \quad (1.15)$$

Из уравнения (1.14) следует, что изменение энтальпии при изобарном процессе равно

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.16)$$

Взаимосвязь между C_p и C_V находится из уравнения (1.14, 1.15) и зависимости $H = U + pV$

$$C_p - C_v = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v =$$

$$= \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_p + p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v,$$

так как для идеальных газов U не зависит ни от V , ни от p 1 и 3 в уравнении (1.17) слагаемые равны 0, тогда:

$$C_p - C_v = p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p. \quad (1.17)$$

Из уравнения (1.17) и уравнения Менделеева-Клаперона $pV = nRT$ (при $p = \text{const}$, $n = 1$ моль) следует:

$$p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = R, \quad (1.18)$$

где $R = 8,314$ Дж/моль·К,

$$C_p - C_v = R. \quad (1.19)$$

Для реальных газов $C_p - C_v > R$

Для твердых тел $C_p - C_v < R \approx 1$ Дж/моль·К при обычной температуре.

Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ увеличивается с повышением T , исключение составляют одноатомные газы, их теплоемкость не зависит от температуры.

Зависимость C от T выражают в виде температурного ряда:

для органических веществ

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.20)$$

для неорганических веществ

$$C_p = a + bT + \frac{c^1}{T^2} \quad (1.21)$$

численные значения коэффициентов a , b , c , c^1 приведены в справочнике для каждого из веществ.

1.4. Термохимия. Тепловые эффекты реакций. Методы расчета тепловых эффектов

Термохимия - раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов: кристаллизации, гидратации, растворения и др.

Тепловым эффектом называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции.

При этом должно соблюдаться условие, чтобы система не совершала никакой работы, кроме работы расширения.

Если теплота поглощается системой, т. е. процесс является эндотермическим, величина Q берется со знаком «минус» [1]. В случае выделения теплоты (экзотермический процесс), величина Q берется со знаком «плюс».

Обычно химические реакции проводятся при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$. Эту информацию принято указывать в качестве индексов характеристических функций.

Стандартные условия: $p^0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па (760 мм. рт. ст. = 1 атм) ; температура $T = 298,15$ К (25 °С). Тепловой эффект при стандартных условиях обозначается ΔH_{298}^0 , ΔU_{298}^0 ; при любой температуре – ΔH_T^0 , ΔU_T^0

– химические реакции (reaction)

$$\Delta_r H_{298}^0; \Delta_r U_{298}^0; \Delta_r H_T^0; \Delta_r U_T^0;$$

– реакции сгорания (combination)

$$\Delta_c H_{298}^0; \Delta_c U_{298}^0; \Delta_c H_T^0; \Delta_c U_T^0;$$

– фазовые переходы (transformation)

$$\Delta_{tr} H_{298}^0; \Delta_{tr} U_{298}^0; \Delta_{tr} H_T^0; \Delta_{tr} U_T^0;$$

– реакции образования веществ из простых молекул (formation)

$$\Delta_f H_{298}^0; \Delta_f U_{298}^0; \Delta_f H_T^0; \Delta_f U_T^0.$$

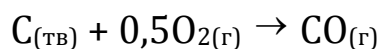
1.4.1. Закон Гесса

Для двух практически важных процессов - изохорного и изобарного – *теплота* процесса равна изменению функций состояния и приобретает свойства функций состояния, т. е. она *не зависит от пути протекания процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы.*

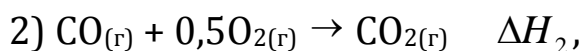
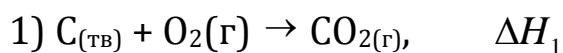
Это положение является основным постулатом термохимии, сформулированным в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакции, если по каким-либо причинам его невозможно определить экспериментально.

Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции



не удастся, поскольку при сжигании твердого углерода наряду с CO всегда образуется CO₂. Однако тепловой эффект данной реакции ΔH_x можно рассчитать, измерив его для двух других реакций:



В соответствии с законом Гесса

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

Из закона Гесса вытекают два следствия, которые позволяют определить тепловые эффекты химических реакций, не прибегая к измерениям.

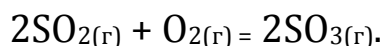
Первое следствие: тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус сумма стандартных теплот образования исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_{j=1}^j (m_j \cdot \Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^i (n \cdot \Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}}. \quad (1.22)$$

Теплотой образования ΔH_f сложного вещества называется тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ. Теплоты образования простых веществ равны нулю (N_2 , H_2 , O_2 и др) [1].

Теплоты образования $\Delta_f H_{298}^0$ всех соединений при стандартных условиях приводятся в термодинамических таблицах [6].

Допустим, в системе при постоянном давлении протекает реакция:



Необходимо рассчитать тепловой эффект данной реакции при 25 °С. Исходя из уравнения (1.22),

$$\Delta H^0 = 2\Delta_f H_{\text{SO}_3, 298(\text{г})}^0 - 2\Delta_f H_{\text{SO}_2, 298(\text{г})}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2, 298(\text{г})}^0.$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot (-396,1) - 2 \cdot 296,9 = -198,4 \text{ кДж/моль}.$$

Второе следствие: тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен сумме стандартных теплот сгорания исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус сумма теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum (n \cdot \Delta_c H_{298}^0)_{\text{исх}} - \sum (n \cdot \Delta_c H_{298}^0)_{\text{прод}}. \quad (1.23)$$

Теплотой сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}$ называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моля данного вещества с образованием CO_2 , H_2O , N_2 и других соединений.

Значения стандартных теплот сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ приведены в справочных таблицах [1].

Зная тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении ΔH , можно вычислить тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме ΔU :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT, \quad (1.24)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции [1]:

$$\Delta n = \sum n_{i,\text{прод}} - \sum n_{i,\text{исх}}. \quad (1.25)$$

1.4.2. Зависимость тепловых эффектов от температуры.

Уравнение Кирхгофа

Для вычисления теплового эффекта процесса, протекающего при температуре, отличной от стандартной, необходимо знать зависимость теплового эффекта от температуры.

Для выяснения зависимости теплового эффекта от температуры продифференцируем уравнение

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1, \quad (1.26)$$

учитывая уравнение (1.14):

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \left(\frac{dH_2}{dT} \right) - \left(\frac{dH_1}{dT} \right) = c_{p_2} - c_{p_1} = \Delta c. \quad (1.27)$$

Уравнение (1.28) называется **уравнением Кирхгофа**. В этом уравнении величина Δc_p – это разность молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для вычисления теплового эффекта реакции при заданной температуре T , необходимо проинтегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (1.28)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (1.29)$$

При использовании истинных теплоемкостей необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры.

В широком интервале температур зависимость теплоемкости веществ от температуры выражается в виде эмпирических уравнений:

$$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} + c \cdot T^2. \quad (1.30)$$

В этом случае по справочным таблицам находятся коэффициенты a, b, c', c для продуктов реакции и исходных веществ и вычисляются $\Delta a, \Delta b, \Delta c'$ и Δc , как суммы соответствующих величин для продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты минус соответствующие значения для исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты. Далее зависимость

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2} + \Delta c \cdot T^2. \quad (1.31)$$

подставляют под знак интеграла в уравнение (1.28) и производят расчет ΔH_m в соответствии с правилами интегрирования.

При использовании средних теплоемкостей \bar{c}_p , которые также имеются в таблицах, величина $\Delta \bar{c}_p$ является постоянной и может быть вынесена из под знака интеграла:

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \Delta \bar{c}_p \int_{298}^T dT \quad (1.32)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{c}_p (T - 298). \quad (1.33)$$

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость теплового эффекта от температуры описывается уравнением [1]

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_V \cdot dT. \quad (1.34)$$

1.5. Второй закон термодинамики. Энтропия

Процессы, которые в природе протекают сами собой, называются самопроизвольными (изолированная система). Процессы, которые требуют для своего протекания затраты энергии, называются несамопроизвольными. Протекание таких процессов завершается равновесным состоянием, из которого система может выйти только при сообщении ей энергии извне.

Второй закон термодинамики позволяет определить условия, при которых будет протекать самопроизвольный процесс (термодинамическую направленность процесса), и условия, при которых наступает состояние равновесия в системе.

Формулировка Карно (1824 г): в тепловых машинах теплота, полученная от теплоисточника, не может быть полностью

переведена в механическую работу, часть ее должна быть передана холодильнику.

Формулировка Клаузиуса (1850 г): теплота не может переходить от холодного тела к горячему самопроизвольно.

Формулировка Кельвина (1854 г): невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.

Формулировка Оствальда: осуществление двигателя второго рода невозможно.

Различают необратимые и обратимые процессы. Необратимые процессы идут самопроизвольно, только в одном направлении. После их протекания невозможно вернуть в исходное состояние и систему, и окружающую среду.

Обратимыми являются процессы, после протекания 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, то есть самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе.

Теорема Карно – Клаузиуса

К. П. Д. тепловой машины (η) при работе по циклу Карно не зависит от природы рабочего тела (идеальный газ, пар, воздух и т.д.), а определяются только интервалом температур, в котором совершается работа [1]:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta Q} = \frac{T_1 - T_2}{\Delta T} . \quad (1.35)$$

Обратимый цикл Карно (Рис 1.1.) состоит из двух изотерм и двух адиабат:

1 – 2 – изотермическое расширение; 3 – 4 – изотермическое сжатие;

2 – 3 – адиабатическое расширение; 4 – 1 – адиабатическое сжатие

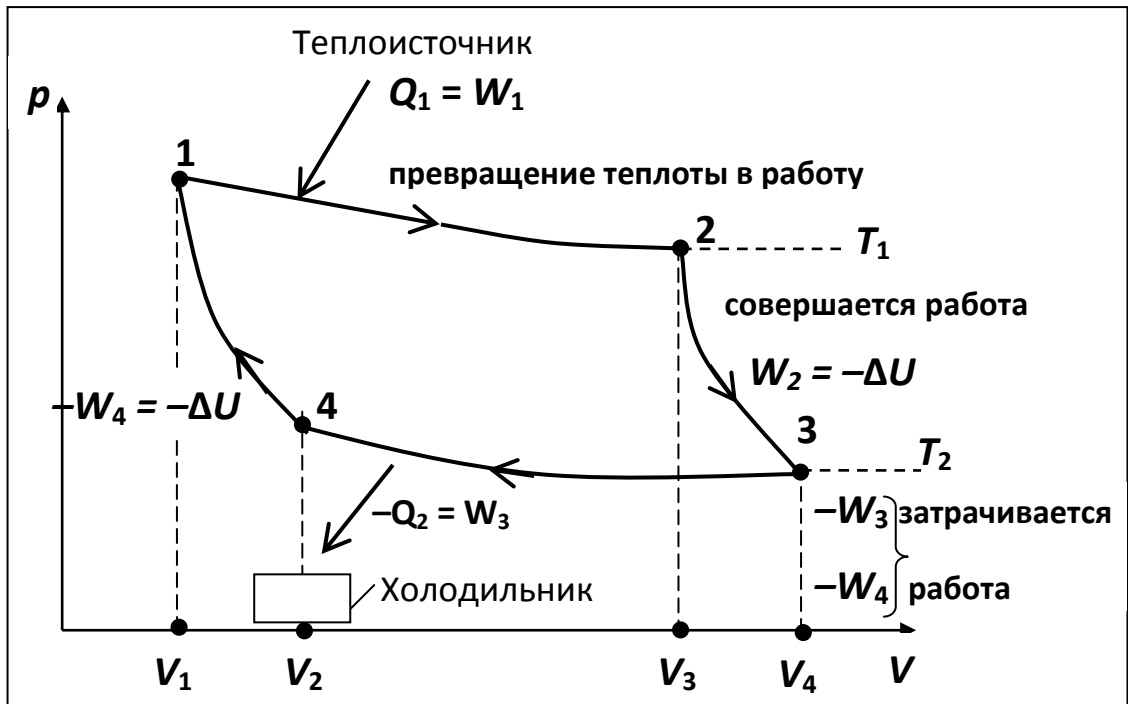


Рис 1.1. Цикл Карно

1) если $T_1 = T_2$, $\eta = 0$.

При отсутствии разности T , теплота не может быть источником работы

2) если $T_2 = 0$ К, $\eta = 1$ (max).

Уравнение (1.35) можно записать в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ или } \sum \frac{Q}{T} = 0, \quad (1.36)$$

а для бесконечно малого цикла Карно

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.37)$$

Любой цикл может быть заменен суммой бесконечно малых циклов Карно. Тогда для конечного цикла общая сумма в пределе может быть заменена интегралом по замкнутому контуру

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.38)$$

Если интеграл, взятый по замкнутому контуру, равен нулю, то существует функция состояния, полный дифференциал которой равен подынтегральной величине. Эту функцию состояния Клаузиус назвал энтропией S (1865 г.) [5].

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.39)$$

Размерность S (Дж/моль).

Уравнение (1.39) является аналитическим выражением второго закона термодинамики. Или

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.40)$$

Из соотношения (1.39), записанного в виде $\delta Q \leq TdS$ следует, что S – экстенсивное свойство системы.

В соответствии с уравнением (1.40) в изолированной системе ($\delta Q = 0$; $U = \text{const}$; $V = \text{const}$) энтропия в целом остается неизменной при протекании равновесного процесса.

Для обратимых процессов $(\Delta S)_{U, V} = 0$.

Если же в системе будет протекать самопроизвольный процесс, то ее энтропия будет возрастать $(\Delta S)_{U, V} > 0$. Неравенство справедливо для необратимых процессов.

Когда в результате самопроизвольного процесса изолированная система придет в состояние равновесия при рассматриваемых условиях, её энтропия достигнет максимально возможной величины.

Таким образом, изменение энтропии является критерием направленности и равновесия в изолированной системе [5].

Изменение энтропии в некоторых процессах.

1. При фазовых превращениях, при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta \text{tr}H}{T}, \quad (1.41)$$

где T – температура фазового перехода.

Пример: рассмотрим изменение энтропии при плавлении 1 моль H_2O

$$\Delta S^0 = S_{\text{H}_2\text{O(ж)}}^0 - S_{\text{H}_2\text{O(тв)}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{6008}{273,2}.$$

$$\Delta H_{\text{пл H}_2\text{O(тв)}} = 6008 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 29,99 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

2. При нагревании системы от T_1 до T_2

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad \delta Q = CdT; \quad dS = \frac{cdT}{T}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS' = S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p dT}{T}. \quad (1.42)$$

Если в интервале температур $T_1 - T_2$ происходят фазовые переходы, то при $p = const$

$$\Delta S = \sum_{i=1}^j \left(\frac{\Delta_{tr}H}{T} \right) + \sum_{j=1}^j \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p dT}{T}. \quad (1.43)$$

3. Изменение энтропии при химической реакции.

При стандартных условиях для вычисления ΔS_{298}^0 реакции можно использовать величины ΔS_{298}^0 для чистых веществ (справочные):

$$\Delta S_{298}^0 = \left[\sum_{i=1}^i m_i S_{298}^0 \right]_{\text{продуктов}} - \left[\sum_{j=1}^j n_j S_{298}^0 \right]_{\text{реагентов}}. \quad (1.44)$$

Для вычисления энтропии реакции при любой T и $p = const$, если во всем интервале температур нет фазовых переходов, используют формулу

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p dT}{T}. \quad (1.45)$$

Если $\Delta c_p^0 \neq f(T)$,

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta c_p^0 \ln \frac{T}{298}. \quad (1.46)$$

Для проведения точных расчетов необходимо знать зависимость $\Delta c_p^0 = f(T)$:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2})}{T} dT \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T^0 = & \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \\ & + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned} \quad (1.48)$$

При $V = const$ все рассуждения аналогичны, только вместо c_p^0 используют c_v^0 .

Пример: Рассчитать изменение энтропии при переходе воды от $T_1 < 273$ К до $T_2 > 373$ К.

$$S'_{T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{273} \frac{c_p^0 \text{H}_2\text{O(ТВ)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^0}{T_{пл}^0} + \int_{273}^{373} \frac{c_p^0 \text{H}_2\text{O(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}^0}{T_{кип}^0} + \int_{373}^{T_2} \frac{c_p^0 \text{H}_2\text{O(г)}}{T} dT.$$

1.6. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики. Характеристические функции

$\delta Q = dU + pdV + \delta W'$ – уравнение первого закона термодинамики в дифференциальной форме.

$\delta Q \leq TdS$ – уравнение второго закона термодинамики в дифференциальной форме.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'. \quad (1.49)$$

Характеристическими функциями называются такие функции состояния системы, посредством которых могут быть выражены все термодинамические свойства системы (впервые выведены Массье в 1869г).

В закрыты системах о направленности самопроизвольного процесса и равновесии судят по величине полезной работы W' . Для равновесного процесса полезная работа W' является максимальной. Максимально полезную работу в химической реакции можно получить, если проводить её в гальваническом элементе при равновесном процессе. Величина получаемой работы будет зависеть от условий протекания реакции [5]. Из уравнения (1.50) следует:

$$\delta W' \leq TdS - dU - pdV. \quad (1.50)$$

1. Если $S = \text{const}$; $V = \text{const}$ уравнение (1.50) примет вид:

$$\delta W' \leq -(dU)\delta V. \quad (1.51)$$

При этом $\delta W'$ приобретает свойства функции состояния и будет равна убыли внутренней энергии системы (равновесный процесс):

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.52)$$

Так как dU – полный дифференциал, из уравнения (1.51) получаем:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = T \quad \text{и} \quad - \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S = p. \quad (1.53)$$

Из уравнения (1.53) следует, что с помощью производных от внутренней энергии можно выразить термодинамические свойства системы T и P .

Но, так как энтропию непосредственно измерить нельзя, U как характеристическую функцию редко используют при решении практических задач.

2. Если $S = \text{const}$; $p = \text{const}$.

Из уравнения (1.50) следует:

$$\delta W' \leq (-dU - pdV)_{S,p} = -d(U + pV)_{S,p} = -(dH)_{S,p}. \quad (1.54)$$

Отсюда, для равновесного процесса максимально полезная работа приобретает свойства функции состояния и будет равна убыли энтальпии системы.

$$H = U + pV, \quad (1.55)$$

дифференцируем

$$dH = dU + pdV + Vdp,$$

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1.56)$$

Отсюда H – явная функция независимых переменных S и p .

$$\left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_p = T \quad \text{и} \quad \left[\frac{\partial H}{\partial p} \right]_S = V,$$

где H – является характеристической функцией и выражает T и V системы. H , так же как и U , редко используют в виде характеристической функции при решении практических задач.

3. Если $T = \text{const}$; $V = \text{const}$, из уравнение (1.50) примет вид

$$\delta W' \leq TdS - dU = -d(U - TS)_{T,V}, \quad (1.57)$$

где

$$U - TS = A. \quad (1.58)$$

Функция A называется энергией Гельмгольца.

Так как U и S – экстенсивные свойства, A – экстенсивное свойство системы при $T = \text{const}$.

Для равновесного процесса

$$\delta W' = dW = -(dA)_{V,T}, \quad (1.59)$$

$$W'_{V,T} = -(A_2 - A_1)_{V,T} = -(\Delta A)_{V,T}, \quad (1.60)$$

то есть для равновесного процесса максимально полезная работа приобретает свойства функции состояния и равна убыли A .

Дифференцируя уравнение (1.58), получаем

$$dA = dU - TdS - SdT. \quad (1.61)$$

Так как

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dA = -SdT - pdV, \quad (1.62)$$

то есть, A – явная и характеристическая функция независимых переменных T и V . Частные производные энергии Гельмгольца отрицательные, в то время как S и p – всегда положительные.

$$\left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_V = -S \quad \text{и} \quad \left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_T = -p \quad (1.63)$$

Согласно (1.63), энтропия служит мерой убыли A с увеличением T при $V = \text{const}$, а давление служит мерой убыли A с увеличением V при $T = \text{const}$. A является характеристической функцией, когда в качестве независимых переменных выбраны V и T , которые легко определяются экспериментальным путем. Поэтому A как характеристическую функцию используют при решении практических задач.

4. Если $p = \text{const}$; $T = \text{const}$, из уравнения (1.50) следует

$$\delta W' \leq -d(U - TS + pV)_{p, T}. \quad (1.64)$$

Введем обозначение

$$G = U - TS + PV = A + pV = H - TS, \quad (1.65)$$

где G – энергия Гиббса – функция состояния системы, экстенсивное свойство.

Для равновесного процесса:

$$\delta W' = dW' = -(dG)_{p, T} \quad (1.66)$$

$$W' = -(G_2 - G_1)_{p, T} = -(\Delta G)_{p, T}, \quad (1.67)$$

т.е. для равновесного процесса при рассматриваемых условиях максимально полезная работа приобретает свойства функции состояния и равна убыли энергии Гиббса.

Для самопроизвольного процесса:

$$W' < -(\Delta G)_{p, T}.$$

Продифференцируем выражение:

$$G = A + pV,$$

$$dG = dA + pdV + Vdp, \quad (1.68)$$

$$dA = -SdT - pdT.$$

Получаем:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (1.69)$$

Отсюда G – явная и характеристическая функция переменных p и T . Так как dG – полный дифференциал, то

$$\left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_T = V \quad \text{и} \quad - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_p = S'. \quad (1.70)$$

Отсюда следует, что V служит мерой возрастания G с возрастанием p при $T = \text{const}$, а S – мерой убыли G с возрастанием T при $p = \text{const}$.

Для равновесного процесса при $p, T = \text{const}$:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.71)$$

G широко используется в термодинамике, когда в качестве независимых параметров выбраны p и T , которые легко могут быть определены экспериментальным путем.

Так как на практике большинство процессов в закрытых системах совершается при $p = \text{const}$; $T = \text{const}$, то возможность самопроизвольного процесса определяется на основании изменения энергии Гиббса.

Самопроизвольный процесс возможен, если

$$(\Delta G)_{p,T} < 0. \quad (1.72)$$

Критерием равновесия в закрытой системе является

$$(\Delta G)_{p,T} = 0. \quad (1.73)$$

Итак, в зависимости от условий протекания равновесного процесса максимально полезная работа равна убыли термодинамических функций U, H, A и G :

$$W' = -(\Delta U)_{S,V} \qquad W' = -(\Delta H)_{S,p}$$

$$W' = -(\Delta A)_{V,T} \qquad W' = -(\Delta G)_{p,T}$$

По аналогии с механикой, где работа равна уменьшению потенциала, характеристические функции U, H, A и G называются термодинамическими потенциалами:

$U = \varphi(S; V)$ – изохорно – изоэнтروпийный потенциал;

$H = \varphi(S; p)$ – изобарно – изоэнтропийный потенциал;

$A = \varphi(V; T)$ – изохорно – изотермический потенциал;

$G = \varphi(p; T)$ – изобарно – изотермический потенциал.

При достижении равновесия в системе термодинамический потенциал достигает минимальной величины.

Критерием равновесия в закрытой системе будет

$$(dU)_{S,V} = 0; (dH)_{S,p} = 0; (dA)_{V,p} = 0; (dG)_{p,T} = 0.$$

Самопроизвольный процесс возможен, если

$$(dU)_{S,V} < 0; (dH)_{S,p} < 0; (dA)_{V,p} < 0; (dG)_{p,T} < 0.$$

1.7. Химический потенциал

Соотношения, рассмотренные ранее, относились к системам, сохраняющим постоянную массу. Однако при протекании химических процессов в системе происходит изменение количества и числа

компонентов, что оказывает влияние на основные термодинамические свойства (функции):

$$\begin{aligned} U &= \varphi(S, V, n_1, \dots, n_i) \\ A &= \varphi(T, V, n_1, \dots, n_i) \\ H &= \varphi(S, p, n_1, \dots, n_i) \\ G &= \varphi(T, p, n_1, \dots, n_i) \end{aligned} \quad (1.74)$$

где n – количество каждого компонента; i – число компонентов.

При введении в систему некоторого количества dn_i молей компонента i , при сохранении постоянного количества всех остальных компонентов и при постоянных T и p произойдет изменение значения энергии Гиббса на величину $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$.

Частные производные термодинамических функций по числу молей для i – го компонента называются химическими потенциалами. Они введены в рассмотрение Гиббсом.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_i} \quad (1.75)$$

Химический потенциал μ_i определяют как парциальную молярную энергию, μ , как и другие потенциалы, отражает способность к совершению работы, способность к реакции. Из уравнения (1.74) можно определить:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_1, \dots, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_1, \dots, n_i} = \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_1, \dots, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_1, \dots, n_i} \end{aligned} \quad (1.76)$$

μ_i является частной производной по количеству i -го вещества от любой характеристической функции G ; A ; U или H при постоянном количестве остальных индивидуальных веществ в системе и постоянстве соответствующих независимых переменных.

μ – интенсивное свойство системы.

Химический потенциал индивидуального i -го вещества в газовой смеси равен

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (1.77)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал при $p_i = 1$; p_i – относительное парциальное давление i -го компонента в смеси [1].

Так как для идеальной газовой смеси

$$p_i = x_i P, \quad (1.78)$$

где P – общее давление, равное давлению каждого газа до смешения; x_i – молярная доля i -го компонента в газовой смеси, то уравнение (1.77) можно привести к виду

$$\mu_i = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i, \quad (1.79)$$

где

$$\mu_i^{0'} = \mu_i^0 + RT \ln P. \quad (1.80)$$

Если $\mu_i^0 = \varphi(T)$, то $\mu_i^{0'} = \varphi(T, p)$.

Химический потенциал чистого компонента (индивидуального вещества) всегда больше, чем химический потенциал этого вещества в смеси с другими на величину $RT \ln \frac{P_{i_0}}{P_i}$.

Тогда полный дифференциал энергии G можно представить в виде:

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.81)$$

где $\sum \mu_i dn_i$ – изменение энергии Гиббса, связанное с изменением количества содержания компонентов:

$$\sum \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k. \quad (1.82)$$

Аналогично можно получить и соответствующие выражение для dA ; dU и dH .

При установлении химического равновесия в системе $(dG)_{p,T} = 0$, отсюда

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (1.83)$$

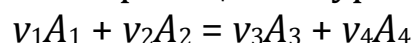
Самопроизвольный процесс возможен, когда

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (1.84)$$

Таким образом, в многокомпонентных системах алгебраическая сумма химических потенциалов служит критерием направленности процесса.

1.8. Закон действующих масс. Константа равновесия для газофазных реакций

Допустим, что между газообразными веществами A_1, A_2, A_3, A_4 протекает химически обратимая реакция по уравнению



Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. Химическое равновесие является динамическим равновесием, при котором скорости прямой и обратной реакции равны друг другу.

Состояние химического равновесия определяется двумя признаками:

– если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется;

– если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она возвратится к прежнему состоянию.

При установлении химического равновесия

$$\sum (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i) \nu_i = 0, \quad (1.85)$$

где \tilde{p}_i – относительное парциальное давление i -го вещества в системе в момент установления равновесия. Отсюда:

$$-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i}{RT} = \sum \ln \tilde{p}_i^{\nu_i} \quad (1.86)$$

В выражении суммы исходные вещества должны быть взяты со знаком «-», а продукты реакции со знаком «+». В результате потенцирования уравнения (1.86) будем иметь:

$$e^{-\sum \frac{\mu_i^0 \nu_i}{RT}} = \frac{\tilde{p}_3^{\nu_3} \tilde{p}_4^{\nu_4}}{\tilde{p}_1^{\nu_1} \tilde{p}_2^{\nu_2}} \quad (1.87)$$

Так как стандартный химический потенциал μ_i^0 зависит только от природы i -го индивидуального реагента и температуры, то при $T = \text{const}$ левая часть в уравнении (1.87) является постоянной величиной и называется стандартной константой равновесия реакции K^0 :

$$K^0 = e^{-\sum \frac{\mu_i^0 \nu_i}{RT}}. \quad (1.88)$$

Стандартная константа равновесия согласно уравнению (1.90) является безразмерной величиной. Если составные части реакционной смеси подчиняются стандартным законам идеального газа, то

$$K^0 = \frac{\tilde{p}_3^{\nu_3} \tilde{p}_4^{\nu_4}}{\tilde{p}_1^{\nu_1} \tilde{p}_2^{\nu_2}} \quad (1.89)$$

Уравнение (1.89) называется **законом действующих масс**. Закон действующих масс был выведен впервые из кинетических представлений Гульдбергом и Вааге (1867), а термодинамический вывод его был дан Вант-Гоффом (1885).

Уравнение (1.89) можно использовать для расчета химического равновесия в реальных газообразных системах при невысоких давлениях. Если будем исходить из уравнения

$$\sum \mu_i \nu_i = \sum (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \nu_i = 0, \quad (1.90)$$

то закон действующих масс можно представить в виде

$$K_x = \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}, \quad (1.91)$$

где K_x – константа равновесия, выраженная через молярные доли в момент равновесия; μ_i^0 в уравнении (1.92) зависит от температуры и давления, следовательно $K_x = f(T, p)$. Закон действующих масс можно записать в виде [5]

$$K_p = \frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}}, \quad (1.92)$$

$$\text{и } K_c = \frac{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}}, \quad (1.93)$$

где p_i – парциальное давление, c_i – концентрация i -го реагента моль/л. Константы K_p и K_c называются эмпирическими, поскольку в уравнениях используются значения p_i и c_i , определяемые опытным путем.

Между K_c и K_p существует взаимосвязь, выражающаяся уравнением

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}. \quad (1.94)$$

1.9. Уравнение изотермы реакции

Обозначим относительные парциальные давления компонентов в системе в момент приготовления реакционной смеси через $\tilde{p}'_1, \tilde{p}'_2, \tilde{p}'_3, \tilde{p}'_4$. Если реакция совершила один пробег ($\varepsilon = 1$) при p и T постоянных, то

$$(\Delta rG)_{p,T} = \sum \mu_i \nu_i = \sum (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}'_i) \nu_i. \quad (1.95)$$

Уравнение (1.95) преобразовываем к виду

$$(\Delta rG)_{p,T} = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \ln \tilde{p}'_i^{\nu_i}. \quad (1.96)$$

Так как $\sum \mu_i^0 \nu_i = -RT \sum \ln K^0$, то

$$(\Delta rG)_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \sum \ln \tilde{p}_i'^{\nu_i}. \quad (1.97)$$

Выражение (1.97) впервые было выведено Вант-Гоффом (в 1886) и называется уравнением изотермы реакции. Величину $(\Delta rG)_{p,T}$ называют *мерой химического сродства* взаимодействующих в реакции веществ или сродством.

Уравнение (1.97) позволяет вычислить изменение энергии Гиббса, а также предсказать направление протекания реакции при заданных условиях, если известны относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешивания и стандартная константа равновесия. Стандартная константа равновесия K^0 может быть вычислена на основании равновесного состава реакционной смеси или по третьему закону термодинамики.

При $K^0 > \frac{\tilde{p}_3'^{\nu_3} \tilde{p}_4'^{\nu_4}}{\tilde{p}_1'^{\nu_1} \tilde{p}_2'^{\nu_2}}$ величина $\Delta rG < 0$. В этом случае протекание

реакции возможно только в прямом направлении.

Если же $K^0 < \frac{\tilde{p}_3'^{\nu_3} \tilde{p}_4'^{\nu_4}}{\tilde{p}_1'^{\nu_1} \tilde{p}_2'^{\nu_2}}$, то $\Delta rG > 0$, то самопроизвольное

протекание реакции будет возможно в направлении образования исходных веществ.

Если оба слагаемых в правой части уравнения (1.97) равны между собой, то $\Delta rG = 0$, что отвечает состоянию химического равновесия в закрытой системе.

Итак, чтобы оценить самопроизвольное протекание химической реакции в закрытой системе и состояние равновесия, необходимо знать состав реакционной смеси в момент ее приготовления и стандартную константу равновесия при данной температуре.

Если в момент смешивания относительные парциальные давления каждого реагента равны единице (все вещества вступают в реакцию в своих стандартных состояниях), то уравнение (1.97) записывается в виде

$$(\Delta rG)_{p,T} = -RT \ln K^0. \quad (1.98)$$

Уравнение (1.98) называют уравнением стандартного (нормального) сродства.

Так как $(\Delta rG^0)_{p,T} = \Delta rH^0 - T \Delta rS^0$, то уравнение (1.98) можно записать в виде

$$-RT \ln K^0 = \Delta rH^0 - T \Delta rS^0. \quad (1.99)$$

Уравнения (1.98) и (1.99) используют при рассмотрении химического равновесия [5].

Если при термодинамических расчетах используется эмпирическая константа равновесия K_p , то из уравнений $K_p = K^0(p^0)^{\Delta v}$ и (1.98) следует

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \Delta v RT \ln p^0 - RT \ln K_p, \quad (1.100)$$

где p^0 – стандартное давление.

1.10. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары реакции

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (1.101)$$

Если $\Delta H^0 > 0$, то температурный коэффициент константы равновесия тоже положителен: $\frac{d \ln K^0}{dT} > 0$.

Это означает, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается, и равновесие сдвигается в сторону прямой реакции.

Если $\Delta H^0 < 0$, то $\frac{d \ln K^0}{dT} < 0$, следовательно, с ростом температуры K_p^0 уменьшается, и равновесие сдвигается в сторону исходных веществ. Если $\Delta_r H^0(T) = 0$, то K^0 не зависит от температуры.

Для того чтобы производить расчеты с помощью уравнения изобары, его необходимо проинтегрировать:

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT. \quad (1.102)$$

В небольшом интервале температур можно считать тепловой эффект ΔH^0 не зависящим от температуры, тогда

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}. \quad (1.103)$$

Согласно уравнению (1.103), зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ выражается прямой линией (рис. 1.2), тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен $\left(-\frac{\Delta H^0}{R}\right)$.

Таким образом можно графически определить тепловой эффект реакции $\Delta H^0 = -R \operatorname{tg} \alpha$ либо константу равновесия при какой-либо температуре.

Интегрируя уравнения (1.102) в пределах от $K_{p,1}$ при T_1 до $K_{p,2}$ при T_2 получим выражение:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.104)$$

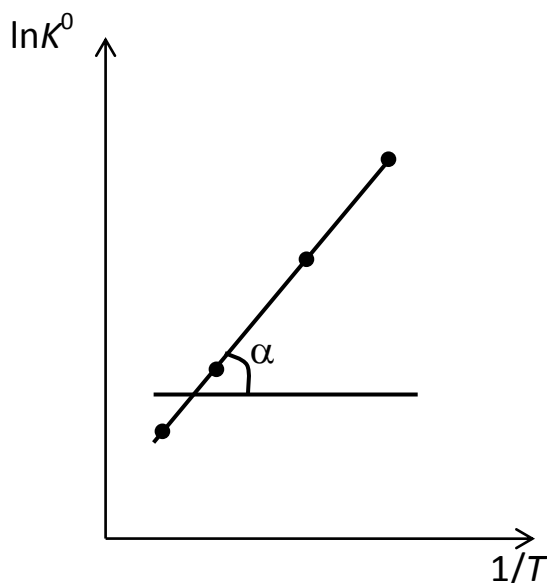


Рис. 1.2. Зависимость K_p от температуры.

Уравнение (1.104) позволяет вычислить константу равновесия при одной температуре, если известна константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции. Можно рассчитать тепловой эффект реакции, если известны константы равновесия реакции при различных температурах [5].

При $V = \text{const}$ получим уравнение

$$\ln \frac{K_{c2} T_2}{K_{c1} T_1} = \frac{\Delta_r U_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (1.105)$$

Выражение (1.105) называется *уравнением изохоры химической реакции*.

1.11. Химическое равновесие в гетерогенных системах

Химические реакции, в которых реагирующие вещества находятся в различных фазах, называются гетерогенными. Допустим, что между веществами A_1, A_2, A_3 и A_4 протекает гетерогенная реакция при постоянном давлении и постоянной температуре:

$$v_1 A_{1(g)} + v_2 A_{2(k)} = v_3 A_{3(g)} + v_4 A_{4(k)},$$

где индекс «к» означает конденсированную фазу (твердую или жидкую). Согласно общему условию равновесия,

$$\sum v_i \mu_i = (v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4) - (v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2) = 0. \quad (1.106)$$

Если газообразные вещества A_1 и A_3 подчиняются законам идеальных газов, то их химические потенциалы можно записать в виде

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \tilde{p}_1 \quad \text{и} \quad \mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln \tilde{p}_3,$$

где \tilde{p}_1 и \tilde{p}_3 – относительные парциальные давления компонентов A_1 и A_3 при достижении равновесия. Химические потенциалы μ_2 и μ_4 реагентов A_2 и A_4 , если последние не образуют растворов (твердых или жидких), являются постоянными величинами при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. После подстановки значений μ_1 и μ_3 в (1.105) оно преобразуется к виду

$$-\frac{1}{RT} \left[(v_3 \mu_3^0 + v_4 \mu_4^0) - (v_1 \mu_1^0 + v_2 \mu_2^0) \right] = \ln \frac{\tilde{p}_3^{v_3}}{\tilde{p}_1^{v_1}}. \quad (1.107)$$

Все члены в левой части уравнения (1.107) при $T = \text{const}$ являются постоянными. Отсюда следует, что при постоянной температуре соотношение $\frac{\tilde{p}_3^{v_3}}{\tilde{p}_1^{v_1}}$ в правой части уравнения должно быть также неизменным. Согласно определению,

$$e^{-\sum \frac{\mu_i v_i}{RT}} = K^0. \quad (1.108)$$

Тогда

$$K^0 = \frac{\tilde{p}_3^{v_3}}{\tilde{p}_1^{v_1}}. \quad (1.109)$$

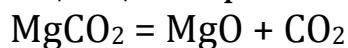
Величина K^0 называется стандартной константой химического равновесия для гетерогенной системы. Как видно из уравнения (1.109), в константу равновесия для гетерогенной реакции входит лишь парциальные давления газообразных веществ A_1 и A_3 . Примерами гетерогенных реакций могут служить процессы:

а) взаимодействие углерода с диоксидом углерода $C + CO_2 = 2CO$.

В соответствии с уравнением (1.109):

$$K^0 = \frac{\tilde{p}_{CO}^2}{\tilde{p}_{CO_2}}$$

б) термическая диссоциация карбоната магния:



Константа равновесия будет $K^0 = \tilde{p}_{\text{CO}_2}$.

Несмотря на то, что константа равновесия гетерогенной реакции выражается через парциальные давления газообразных реагентов (A_1 и A_3), величина K^0 будет зависеть от свойств всех участников реакции (A_1 , A_2 , A_3 и A_4). Этот вывод непосредственно вытекает из уравнения (1.106), так как левая часть его содержит алгебраическую сумму $\left[(v_3\mu_3^0 + v_4\mu_4) - (v_1\mu_1^0 + v_2\mu_2) \right]$ химических потенциалов всех реагирующих веществ. Так, при термической диссоциации химические потенциалы MgCO_2 и MgO отличаются от химических потенциалов CaCO_3 и CaO .

Если гетерогенная реакция совершит один пробег при своем протекании, то для изменения энергии Гиббса будет справедливо следующее выражение:

$$[\Delta_r G(T)]_{p,T} = \left[(v_3\mu_3^0 + v_4\mu_4) - (v_1\mu_1^0 + v_2\mu_2) \right] + RT(v_3 \ln \tilde{p}_3 - v_1 \ln \tilde{p}_1), \quad (1.110)$$

где \tilde{p}_1 и \tilde{p}_3 – относительные парциальные давления газообразных веществ в момент их смешения. С учетом (1.106) и (1.108) уравнение (1.109) можно преобразовать к виду

$$[\Delta_r G(T)]_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{\tilde{p}_3^{v_3}}{\tilde{p}_1^{v_1}}. \quad (1.111)$$

Для стандартного состояния системы, как и для реакции, протекающей в газовой фазе, уравнение изотермы реакции может быть представлено в виде

$$[\Delta_r G(T)] = -RT \ln K^0. \quad (1.112)$$

Величину $\Delta_r G(T)$ можно вычислить по уравнению (1.112), если известно экспериментальное значение константы равновесия, или по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

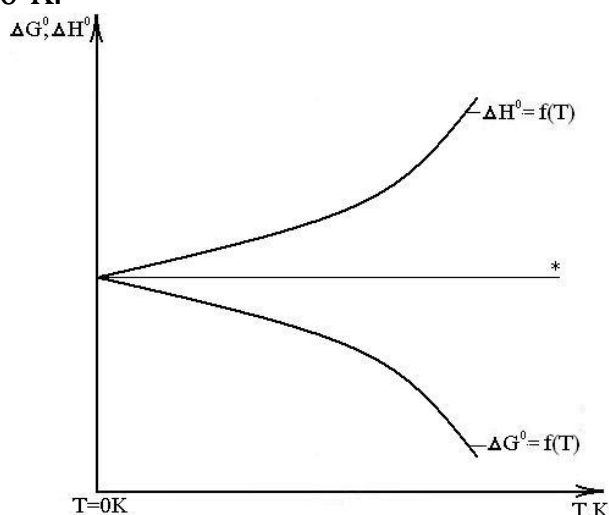
$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T). \quad (1.113)$$

Для расчета по уравнению (1.113) необходимо знать для каждого реагирующего вещества, стандартную теплоту образования, $\Delta_f H^0(298)$; стандартную энтропию, $S^0(298)$; температурную зависимость теплоемкости, $c_p = f(T)$ [5].

1.12. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики

Нернст (в 1906 году) высказал постулат, согласно которому для любого химического процесса в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля графические зависимости $\Delta_r H^0 = \varphi(T)$ и $\Delta_r G^0 = \varphi(T)$,

асимптотически приближаются друг к другу, то есть имеют общую касательную при $T = 0$ К.



Постулат Нернста и вытекающие из него следствия справедливы лишь для систем, состоящих из кристаллических веществ:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r G_T^0)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r H_T^0)}{\partial T} \quad (1.114)$$

Первое следствие:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r G_T^0)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r H_T^0)}{\partial T} = 0 \quad (1.115)$$

Касательная к кривым $\Delta_r G_T^0 = \varphi(T)$ и $\Delta_r H_T^0 = \varphi(T)$ должна быть параллельна оси температур.

Второе следствие:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r H_T^0)}{\partial T} = 0; \quad \frac{\partial(\Delta_r H_T^0)}{\partial T} = c_{p2} - c_{p1} = 0 \quad (1.116)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r c_p^0) = 0. \quad (1.117)$$

Процессы в конденсированных системах при T , близких к 0 К протекают без изменения теплоемкости. Для правильных кристаллов теплоемкость каждого из компонентов системы при $T \rightarrow 0$ К стремится к нулю – *первый постулат Планка*.

Третье следствие:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r G_T^0)}{\partial T} = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta_r G_T^0)}{\partial T} = -S_2 + S_1 = \Delta S; \quad (1.118)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta_r S_p^0) = 0.$$

Процессы между кристаллическими веществами при температуре, близкой к 0 К, не сопровождаются изменением

энтропии – второй постулат Планка, является основой третьего закона термодинамики.

Третий закон термодинамики: энтропия любого индивидуального бездефектного кристаллического вещества (идеального кристалла) при абсолютном нуле равна нулю:

$$S(0) = 0.$$

Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютные значения энтропии для любого вещества в любом агрегатном состоянии, если известны температура, а также теплоты фазовых переходов. На базе третьего закона были разработаны современные методы вычисления изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия при различных температурах [5].

1.13. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия по методу Темкина – Шварцмана

При вычислении изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия необходимо знать для каждого реагента:

1. температурную зависимость теплоемкости $c_p = f(T)$;
2. стандартную теплоту образования $\Delta_f H_{298}^0$;
3. стандартную энтропию S_{298}^0 ;
4. значения 1, 2, 3 приведены в таблицах.

Для определения зависимости $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ расчет проводят следующим образом.

В соответствии с уравнениями

$$\Delta_r H_T^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (1.119)$$

и

$$S_T^0 = \int_{T_1}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (1.120)$$

имеем

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT, \quad (1.121)$$

$$\Delta S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (1.122)$$

Следовательно:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (1.123)$$

1. При $\Delta c_p = 0$ получаем:

$$\Delta rG_T^0 = \Delta rH_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (1.124)$$

откуда константа равновесия определяется по формуле

$$RT \ln K_p = -\Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0. \quad (1.125)$$

2. При $\Delta c_p = \text{const} \neq 0$ интегрируя формулу (1.123) получаем:

$$\Delta rG_T^0 = \Delta rH_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta c_p \left[(T - 298,16) - T \ln \frac{T}{298,16} \right]. \quad (1.126)$$

1. Для более точного расчета необходимо выразить Δc_p по уравнению, подставить это выражение в уравнение (1.123) и произвести интегрирование. Воспользуемся следующей формой уравнения (1.123):

$$\Delta rG_T^0 = T \left[\frac{\Delta rH_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c_p dT \right] \quad (1.127)$$

$$\Delta rG_T^0 = \Delta rH_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (1.128)$$

Изменение теплоемкости в результате реакции будет:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (1.129)$$

Подставляя полученный степенной ряд для c_p в уравнение (1.127) и введя обозначение

$$M_n = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^n dT, \quad (1.130)$$

получим:

$$\Delta rG_T^0 = T \left[\frac{\Delta rH_{298}^0}{T} \right] \Delta S_{298}^0 - \Delta a M_0 - \Delta b M_1 - \Delta c M_2 - \Delta c' M_{-2} \quad (1.131)$$

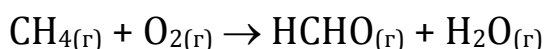
и

$$\lg K^0 = \frac{1}{2,3R} \left[\frac{\Delta rH_{298}^0}{T} + \Delta rS_{298}^0 + \Delta a M_0 - \Delta b M_1 - \Delta c M_2 - \Delta c' M_{-2} \right]. \quad (1.132)$$

Для упрощения расчетов по уравнениям (1.133 и 1.134) Темкиным и Шварцманом были вычислены интегралы M_0, M_1, M_2, M_{-2} при различных температурах.

1.14. Пример выполнения термодинамических расчетов

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



1. Рассчитать тепловой эффект реакции при $t = 520^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм
2. Определить термодинамическую вероятность реакции при заданных условиях [3]. Дано [6]:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/К·моль	c_p^0 , Дж/К·моль			
			Коэффициенты уравнения $c_p^0 = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_4(\text{r})$	-74,85	186,19	17,45	60,46	- 1,117	-
$\text{O}_2(\text{r})$	0,00	205,03	31,46	3,39	-	-3,77
$\text{HCHO}(\text{r})$	-115,9	218,80	18,82	58,38	- 15,61	-
H_2O	-241,84	188,74	30,00	10,71	-	0,33

Решение

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

$$\begin{aligned} \Delta rH_{298}^0 &= \left(\sum_{j=1}^j n_j \cdot \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{продуктов}} - \left(\sum_{i=1}^i m_i \cdot \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{исходных}} = \\ &= [\Delta H_{f,298}^0 \text{HCHO}(\text{r}) + \Delta H_{f,298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{r})] - [\Delta H_{f,298}^0 \text{CH}_4(\text{r}) + \Delta H_{f,298}^0 \text{O}_2(\text{r})] = \\ &= (-115,9) + (-241,84) - (-74,85) + 0 = -357 + 74,85 = \\ &= -282,89 \text{ кДж/моль} = -282,89 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta rH_{793}^0 &= \Delta rH_{298}^0 + \int_{298}^{793} \Delta c_p^0 dT \\ \Delta c_p^0 &= \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \end{aligned}$$

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

$$\Delta rH_T^0 = \Delta rH_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}) =$$

$$= \Delta rH_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \left(\frac{\Delta b}{2}\right)(T^2 - 298^2) +$$

$$+ \left(\frac{\Delta c}{3}\right)(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right).$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta rH_{793}^0 = -282,89 \cdot 10^3 + (-0,09)(793 - 298) + \left(\frac{-5,24 \cdot 10^{-3}}{2}\right) \cdot$$

$$\cdot (793^2 - 298^2) + \left(\frac{-14,493 \cdot 10^{-6}}{3}\right)(793^3 - 298^3) - (-4,10 \cdot 10^5) \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{1}{793} - \frac{1}{298} \right) = -282,94 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -282,94 \text{ кДж/моль}.$$

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

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

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

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

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

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

При $T = 298$ К:

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

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

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

При $T = 793\text{K}$

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

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

$$\Delta_r U_T^0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta n RT$$

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

где A – обозначение вещества, $R = 8,314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

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

$$\text{При } T = 298\text{K}: \Delta n RT = 0 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0$$

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

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

$$\Delta_r U_T^0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta n RT$$

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

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

$$\Delta_r U_{793}^0 = \Delta_r H_{793}^0 - 0 = -282,94 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -282,94 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ:

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

2. РАСТВОРЫ

2.1. Сольватация

Образование жидких растворов сопровождается процессом сольватации. Сольватация – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Различают ближнюю и дальнюю сольватацию.

При ближней сольватации первичная сольватная оболочка, состоящая из молекул растворителя, находящаяся непосредственно около частицы растворенного вещества, движется вместе с ней.

Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называется координационным числом сольватации данной частицы.

При дальней сольватации вторичная сольватная оболочка, состоящая из молекул растворителя, взаимодействует с первичной сольватной оболочкой. Сольватация очень сильно проявляется в водных растворах электролитов (гидратация). Возможна сольватация с частичным или полным переносом заряда с иона растворяемого вещества на ближайшие молекулы растворителя.

При рассмотрении стабильности сольватов различают кинетическую и термодинамическую устойчивость.

Термодинамическая устойчивость сольватов определяется ($\Delta solG$) так как

$$\Delta solG = \Delta solH - T\Delta solS, \text{ то}$$

чем отрицательнее $\Delta solH$ и положительнее $\Delta solS$, тем более устойчив сольватный комплекс. Основной вклад вносит $\Delta solH$.

Кинетическая устойчивость сольватов определяется энергией активации процесса обмена молекул растворителя, находящихся вблизи иона, на молекулы растворителя в объеме раствора [4].

2.2. Теплоты растворения и разбавления

Изменение энтальпии при переходе твердого, жидкого или газообразного вещества в раствор называется теплотой растворения. Различают интегральную и дифференциальную теплоту растворения.

Интегральная теплота растворения – изменение энтальпии при растворении одного моля вещества в некотором количестве чистого растворителя. Зависит от концентрации и температуры и определяется опытным путем.

Дифференциальная теплота растворения – изменение энтальпии при растворении одного моля вещества в бесконечно

большом количестве раствора данной концентрации. Определяется путем обработки экспериментальных данных.

Для этого строят график зависимости $\Delta solH_{\text{инт}}$ от числа молей растворенного вещества (n_2) в одном и том же количестве чистого растворителя (кривая AB) и в точке C проводят касательную к кривой AB до пересечения с осью ординат. Отрезок OD равен $\Delta solH_{\text{диф}}$ в растворе, концентрацией C .

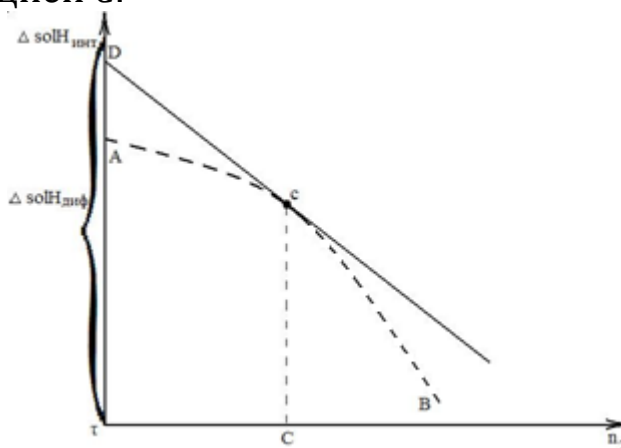


Рис. 2.1. Зависимость дифференциальной теплоты растворения от концентрации

$$\Delta solH_{\text{диф}} = \Delta solH_{\text{инт}} - n_2 \left(\frac{\partial \Delta solH_{\text{инт}}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n} \quad (2.1)$$

Тепловой эффект взаимодействия раствора данной концентрации с чистым растворителем называется *энтальпией разведения* или *разбавления*.

Если раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества, разбавляется от данной исходной концентрации до бесконечно разбавленного состояния, то энтальпия разбавления называется интегральной.

Если к бесконечно большому количеству раствора добавить 1 моль чистого растворителя, то полученный тепловой эффект называется дифференциальной теплотой разведения [4].

2.3. Разбавленные растворы

Термодинамические характеристики образования идеального раствора: ΔG уменьшается, ΔS возрастает, ΔH , ΔC , ΔU , V – не изменяются. К идеальным растворам по свойствам приближаются смеси оптически активных изомеров, смеси изотопов, смеси некоторых неполярных или малополярных органических веществ (бензол – толуол), некоторые расплавы.

Реальные растворы не подчиняются законам идеальных растворов. Отклонения от идеальности обусловлены физическими и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация, сольватация и др.) [2].

У предельно разбавленных растворов для растворенного вещества справедлив закон Генри $p_2 = G \cdot x_2$.

2.3.1. Закон Рауля

Давление насыщенного пара растворителя над раствором (p) всегда меньше, чем над чистым растворителем, $p < p_0$. При этом понижение давления пара будет тем большим, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе $p = f(c)$.

Если растворитель и растворимое вещество близки по составу и строению молекул, то сила взаимного притяжения молекул обоих компонентов примерно одинакова. В таких системах давление насыщенного пара данного компонента над раствором (p_1) прямо пропорционально относительному содержанию его молекул в растворе [2]:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (2.2)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \rightarrow x_1 = (1 - x_2), \quad (2.3)$$

$$p_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2), \quad (2.4)$$

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}, \quad (2.5)$$

где $(p_1^0 - p_1)$ – понижение давления насыщенного пара;

$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ – относительное понижение давления насыщенного пара;

x_1 – молярная доля растворителя; x_2 – молярная доля растворимого вещества.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе.

Полученное выражение справедливо для растворов неэлектролитов. У растворов электролитов вследствие электролитической диссоциации в растворе находится больше частиц, чем было бы недиссоциированных молекул, что вызывает большее понижение давления пара [2]:

$$ix_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}, \quad (2.6)$$

где i – изотонический коэффициент, находится из уравнения степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}. \quad (2.7)$$

Отклонения от закона Рауля по величине и по направлению в большинстве растворов возникают по мере увеличения концентрации.

Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, а пар обладает свойствами идеального газа, то закон Рауля будет справедлив и для растворителя и для растворенного вещества:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (2.8)$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2. \quad (2.9)$$

Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений пара отдельных компонентов [2]:

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2 = p_2^0 \cdot x_2 + p_1^0 (1 - x_1) = \\ &= p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Из уравнений (2.8, 2.9, 2.10) следует, что p_1 , p_2 и p линейно зависят от состава раствора (рис 2.2). В реальных растворах вследствие различных форм физико-химического взаимодействия наблюдается отклонение от линейной зависимости (рис. 2.3, 2.4)

На рис. 2.3., давление насыщенного пара над раствором больше чем у идеального раствора, так как образование раствора сопровождается уменьшением размера частиц за счет разрушения ассоциатов. Такой раствор называется реальным раствором с положительным отклонением от закона Рауля.

На рис. 2.4., давление насыщенного пара над раствором меньше, чем у идеального раствора, так как образование раствора сопровождается увеличением размера частиц за счет образования ассоциатов. Такой раствор называется реальным раствором с отрицательным отклонением от закона Рауля [2].

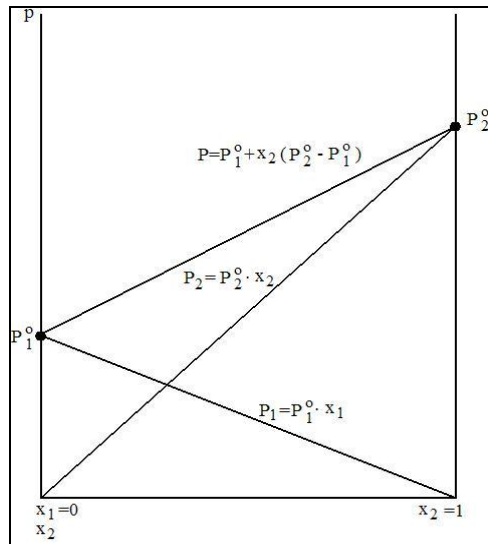


Рис. 2.2. Диаграмма состояния p -состав для идеального раствора

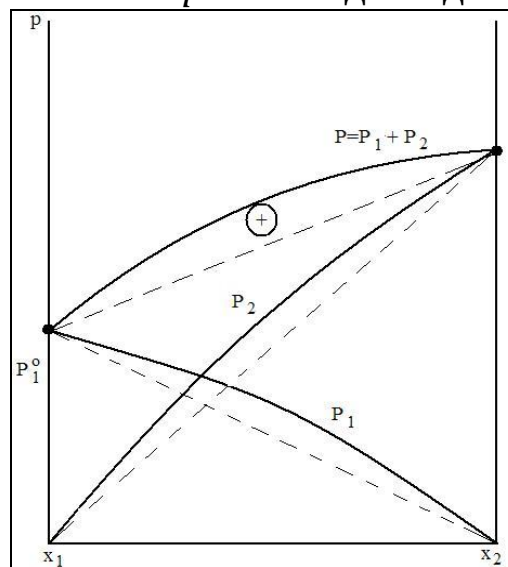


Рис.2.3. Диаграмма состояния p -состав для реального раствора с положительным отклонением от идеальности

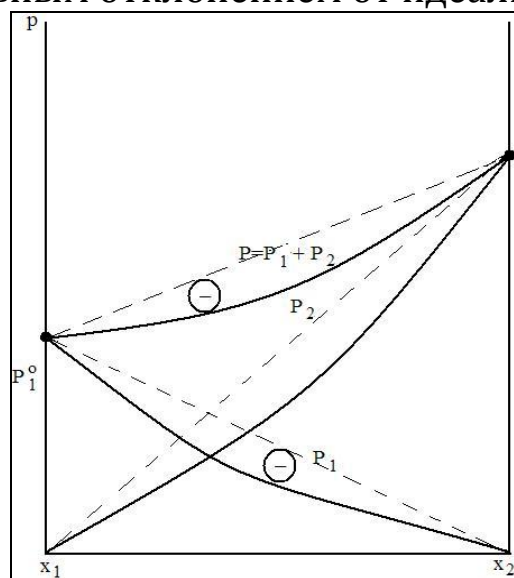


Рис. 2.4. Диаграмма состояния p -состав для реального раствора с отрицательным отклонением от идеальности

При небольших давлениях отклонения от уравнения (2.5) вызываются неидеальностью свойств пара, неподчинением пара законам идеальных газов и не зависят от природы и концентрации раствора. Эти отклонения учитываются при изменении p на его фугитивность (f), тогда для реальных систем вместо парциального давления p_i используют фугитивность f_i . Фугитивность имеет размерность давления. При низких давлениях, когда свойства реальной газовой смеси будет приближаться к свойствам идеальной, фугитивность становится равной парциальному давлению компонента [2].

$$f_1 = f_1^0 \cdot x_1 \quad (2.11)$$

$$\frac{f_1^0 - f}{f_1^0} = x_2. \quad (2.12)$$

2.3.2. Температура кипения идеального раствора

Температура кипения - это такая температура, при которой давление пара растворителя над чистым растворителем или раствором будет равно внешнему давлению (в обычных условиях 1 атм или $1,013 \cdot 10^5$ Па).

Зависимость давления пара растворителя от температуры над чистым растворителем и над раствором представлена на рисунке 3.5. p_1^0 ; p_1 - давление пара над чистым растворителем и раствором; T_1^0 ; T_1 - температура кипения растворителя и раствора. При этом из закона Рауля следует, что $p_1 < p_1^0$; $T_1 > T_1^0$.

Повышение температуры кипения раствора равно

$$\Delta T_K = T_1 - T_1^0 \quad \Delta T_K = \frac{R(T_1^0)^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta vH} m$$

или

$$\Delta T_K = \frac{-RT_1^0 \cdot T_1}{\Delta vH} \ln x_1; \quad \Delta T_K = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta vH} x_2 \quad (2.13)$$

где T_1^0 - $t_{\text{кип}}$ чистого растворителя; M_1 - молекулярная масса растворителя; m - моляльность раствора; ΔvH - энтальпия испарения растворителя; x_2 - мольная доля растворённого вещества. Правая часть уравнения (2.13) называется *эбулиоскопической постоянной* растворителя и обозначается E :

$$E = \frac{R(T_1^0)^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta vH}. \quad (2.14)$$

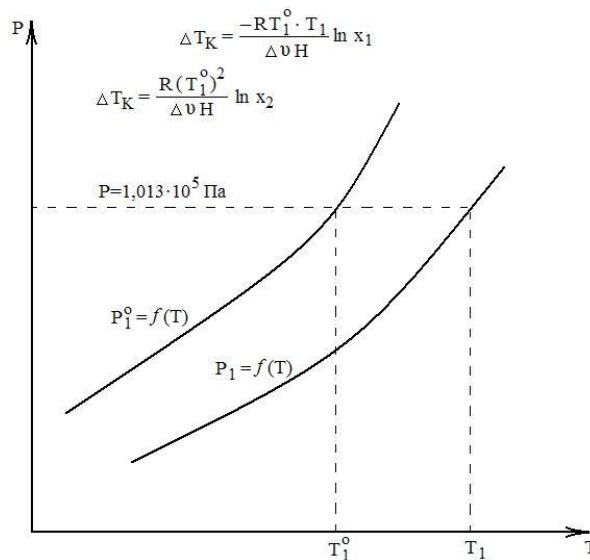


Рис. 2.5. Зависимость давления от температуры кипения

Эбулиоскопическая постоянная показывает, насколько выше температура кипения одномолярный раствор по сравнению с чистым растворителем. Эбулиоскопическая постоянная является свойством растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Тогда уравнение (2.13) примет вид

$$\Delta T_K = E \cdot m. \quad (2.15)$$

Это уравнение справедливо для разбавленных растворов и лежит в основе эбулиоскопического метода определения молекулярной массы растворенного вещества M_2 :

$$M_2 = \frac{1000 \cdot g_2 \cdot E}{g_1 \cdot \Delta T_K}, \quad (2.16)$$

где g_1 ; g_2 – масса растворителя и растворимого вещества соответственно.

Молярную долю растворенного вещества можно найти по формуле [2]

$$x_2 = \frac{m \cdot M_1}{1000}. \quad (2.17)$$

2.3.3. Температура замерзания идеального раствора

Чистый растворитель или раствор замерзает при такой температуре, при которой давление пара растворителя над чистым жидким растворителем или раствором будет равно давлению пара над чистым твердым растворителем. Зависимость $P_{лтв}^0$ и $P_{лжс}^0$, P_1 от T показана на рисунке 2.6. Температура замерзания раствора T_1 ниже

температуры замерзания чистого растворителя T_1^0 . Понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_3 = \Delta T_1^0 - T_1.$$

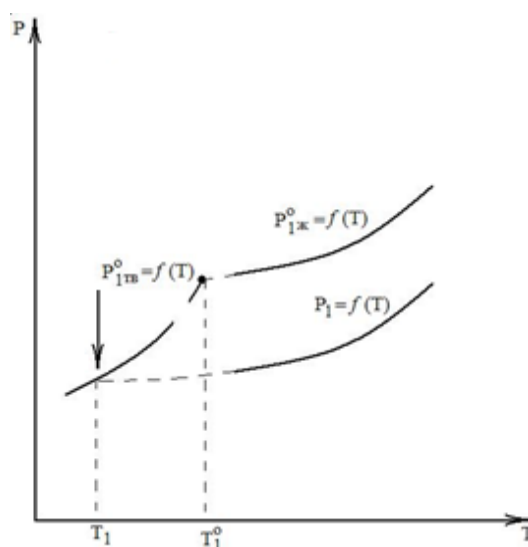


Рис. 2.6. Зависимость давления от температуры замерзания

По уравнению Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d \ln \tilde{p}_{1,тв}^0}{dT} = \frac{\Delta s H}{RT^2}, \quad (2.18)$$

$$\frac{d \ln \tilde{p}_{1,ж}^0}{dT} = \frac{\Delta v H}{RT^2}. \quad (2.19)$$

Вычитаем из уравнения (2.18) уравнение (2.19):

$$\frac{d \ln \tilde{p}_{1,тв}^0 / \tilde{p}_{1,ж}^0}{dT} = \frac{\Delta s H - \Delta v H}{RT^2} = \frac{\Delta m H}{RT^2}, \quad (2.20)$$

где s – возгонка; v – кипение; m – плавление.

При температуре замерзания раствора

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = \tilde{p}_{1,тв}^0 \quad \text{или} \quad \tilde{p}_1 = \tilde{p}_1^0 \cdot x_1 = \tilde{p}_{1,ж}^0, \quad (2.21)$$

где \tilde{p} – относительное давление пара.

Подставляем (2.20) в (2.21), получаем:

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta m R}{RT^2}. \quad (2.22)$$

После ряда преобразований и допущений, интегрируя уравнение (2.22) в пределах от T_1^0 при $x_1 = 1$ до T_1 при x_1 – молярной доле растворителя, получаем:

$$\Delta T_3 = -\frac{RT_1^0 \cdot T}{\Delta m H} \ln x_1. \quad (2.23)$$

или

$$\Delta T_3 = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta m H} m = K \cdot m, \quad (2.24)$$

где $K = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta m H}$ – криоскопическая постоянная растворителя, или молярное понижение температуры затвердевания раствора. K является свойством растворителя и не зависит от природы растворенного вещества [2].

Криоскопическим методом можно определить молекулярную массу растворенного вещества и степень диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}. \quad (2.25)$$

$$i = \frac{\Delta T_{зам}}{K \cdot m}. \quad (2.26)$$

2.3.4. Осмотическое давление идеального раствора

Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется осмосом. Силу, заставляющую растворитель переходить через полупроницаемую перегородку, называют осмотическим давлением [2].

В 1877 году Пфеффер сконструировал осмометр и измерил осмотическое давление водного раствора сахара при различных концентрациях и температурах. На основании этих данных Вант-Гофф открыл закон осмотического давления для разбавленных растворов:

$$\pi = cRT. \quad (2.27)$$

Уравнение Вант-Гоффа показывает, что осмотическое давление равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 22,4 л, имеет при 0 °С осмотическое давление $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) [2].

Осмотическое давление, $\Delta T_{кип}$ и $\Delta T_{зам}$ зависят только от концентрации, но не от природы растворенных веществ, следовательно являются коллигативными свойствами.

2.3.5. Активность. Коэффициент активности

Для реальных растворов справедливы уравнения, выведенные для идеальных растворов, если заменить в них концентрацию на активность (предложено Льюисом).

Активностью называется отношение давления пара данного компонента над реальным раствором к давлению пара этого раствора в стандартном состоянии:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}. \quad (2.28)$$

Активность i -го компонента в растворе, концентрация которого выражена в молярных долях (x_i), определяется следующим уравнением:

$$a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i, \quad (2.29)$$

где $\gamma_{i,x}$ – рациональный коэффициент активности.

Коэффициент активности характеризует работу, которую нужно затратить для переноса 1 моль вещества из идеального в реальный раствор той же концентрации [2].

$$\ln \gamma_{i,x} = \frac{W_i}{RT}. \quad (2.30)$$

Если

$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \cdot m_i, \quad (2.31)$$

где m_i – моляльность; $\gamma_{i,m}$ – моляльный коэффициент активности (практический).

Если

$$a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot c_i, \quad (2.32)$$

где c_i – молярность; $\gamma_{i,c}$ – молярный коэффициент активности.

Рациональный коэффициент активности связан с моляльным следующим соотношением:

$$\gamma_{i,x} = \gamma_{i,m} (1 + m \cdot M_1 \cdot 10^{-3}), \quad (2.33)$$

где M_1 – молярная масса растворителя.

При определении активности важно выбрать стандартное состояние. В термодинамических растворах распространены симметричная и несимметричная системы стандартного состояния [2].

Симметричная система стандартного состояния применяется при изучении растворов неэлектролитов. Стандартное состояние каждого компонента раствора принимается равным состоянию чистого вещества. Активность a_i^0 каждого компонента принимается равной 1: $a_1^0(\text{сим}) = a_2^0(\text{сим}) = 1$.

Несимметричная система стандартного состояния применяется для растворов электролитов.

Стандартное состояние растворителя – его состояние как чистого вещества с $a_1^0(\text{несим}) = 1$.

Стандартное состояние растворенного вещества – его состояние в 1 моляльном растворе, который обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора $a_{2,m}(\text{станд}) = a_2^0(\text{несим}) = 1$.

Методы определения активностей растворителя.

В бинарном растворе a растворителя определяется:

1. По давлению пара растворителя над раствором:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}.$$

2. По повышению температуры кипения раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta vH}{RT_1^0 \cdot T_1} \Delta T_K. \quad (2.34)$$

3. По понижению температуры замерзания раствора:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta mH}{RT_1^0 \cdot T_1} \Delta T_3. \quad (2.35)$$

4. По осмотическому давлению раствора:

$$\ln a_1 = \frac{\pi \bar{V}_1}{RT}. \quad (2.36)$$

Активность растворенного вещества определяется:

1. По давлению пара растворенного вещества над раствором:

$$a_1 = \frac{p_2}{p_1^0}. \quad (2.37)$$

2. По активности растворителя:

$$\ln a_2 = -\int_0^{\ln a_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1. \quad (2.38)$$

3. По коэффициенту распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями [2].

$$\frac{a_2^I}{a_2^{II}} = K, \quad (2.39)$$

где a_2^I ; a_2^{II} – активности растворенного вещества в растворе первого и второго растворителя; K – коэффициент распределения.

$$a_2^I = x_2^I \cdot \gamma_2^I; \quad a_2^{II} = x_2^{II} \cdot \gamma_2^{II}, \quad (2.40)$$

$$K = \frac{x_2^I \cdot \gamma_2^I}{x_2^{II} \cdot \gamma_2^{II}}. \quad (2.41)$$

Для определения K строят график зависимости $y = f(x_2^{II})$ и при экстраполяции кривой на $x_2^{II} \rightarrow 0$ находят значение $y_0 = K$.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Существуют гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные) системы. Термодинамическая система, состоящая из различных по физическим или химическим свойствам частей, отделённых друг от друга поверхностями раздела, называется гетерогенной.

У гомогенных систем физические и химические свойства во всех частях одинаковы и нет поверхности раздела фаз.

Гетерогенные системы состоят из двух или более фаз.

Фаза – гомогенная часть системы, отделенная от других частей физическими границами (поверхность раздела) и характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех точках. Жидкие и твердые фазы называются конденсированными. По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные [5].

3.1. Условия фазового равновесия

Фазовым или гетерогенным равновесием называют равновесие в системе, состоящей из двух или более фаз. Фазовые равновесия: $T_1 \leftrightarrow T_2$; $T_1 \leftrightarrow Ж$; $T_1 \leftrightarrow г$; $Ж_1 \leftrightarrow Ж_2$.

Для любой закрытой системы, находящейся в равновесии при p ; $T = \text{const}$.

$$(dG)_{p,T} = 0. \quad (3.1)$$

Для системы переменного состава:

$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i. \quad (3.2)$$

Следовательно, при $p = \text{const}$; $T = \text{const}$ для равновесной системы

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (3.3)$$

Применим признак равновесия термодинамической системы к фазовому равновесию. Если при p ; $T = \text{const}$ из фазы (I) в фазу (II) переходит dn_i молей i -го компонента, то

$$\sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i^I dn_i^I + \sum \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0. \quad (3.4)$$

Так как количество i -го компонента в фазе (I) уменьшается, а в фазе (II) увеличивается, то при $dn_i^I = -dn_i^{II}$, следовательно [5]:

$$\sum \mu_i^I dn_i^I + \sum \mu_i^{II} dn_i^{II} = -\sum \mu_i^I dn_i^I + \sum \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0. \quad (3.5)$$

Отсюда $\mu_i^I = \mu_i^{II}$.

То есть, при равновесии химический потенциал i -го компонента в фазе (I) равен его химическому потенциалу в фазе (II).

Для всех фаз и всех компонентов гетерогенной системы

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\Phi. \quad (3.6)$$

Следовательно, в гетерогенной системе при $T; p = \text{const}$ равновесие характеризуется равенством химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Условия самопроизвольного перехода $(dG)_{p,T} < 0$ или $\sum \mu_i dn_i \neq 0$, следовательно переход какого-то компонента из одной фазы в другую будет осуществляться при условии

$$\mu_i^I > \mu_i^{II}. \quad (3.7)$$

3.2. Правило фаз Гиббса или закон равновесия фаз

В равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывает влияние только p и T , число термодинамических степеней свободы (C) равно числу компонентов (K) минус число фаз, плюс 2:

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

Термодинамическая степень свободы или вариантность системы (C) – число независимых термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых, в определенных пределах, не вызывает исчезновения одних и образование других фаз. По числу степеней свободы системы подразделяются на инвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C = 1$), дивариантные ($C = 2$).

Компоненты – составляющие систему вещества, наименьшее число которых необходимо для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы.

В зависимости от числа компонентов системы бывают однокомпонентными ($K = 1$), двухкомпонентными ($K = 2$) и т. д.

Если из внешних факторов на систему оказывает влияние только давление ($T = \text{const}$) или температура ($p = \text{const}$), то правило фаз Гиббса принимает вид

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 1. \quad (3.8)$$

При постоянных давлении и температуре ($p = \text{const}; T = \text{const}$)

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi. \quad (3.9)$$

3.2.1. Однокомпонентные системы

Для определения зависимости состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий строят диаграммы состояния или фазовые диаграммы (Рис.3.1).

Для характеристики состояния однокомпонентной системы чаще используют плоскую фазовую диаграмму, которая есть проекция пространственной диаграммы состояния (рис. 3.1.) на плоскость $p - T$, при этом $V = \text{const}$.

Для однокомпонентной системы, на равновесие которой оказывают влияние только p и T , правило фаз Гиббса выражается уравнением [5]

$$C = 3 - \Phi \quad (3.10)$$

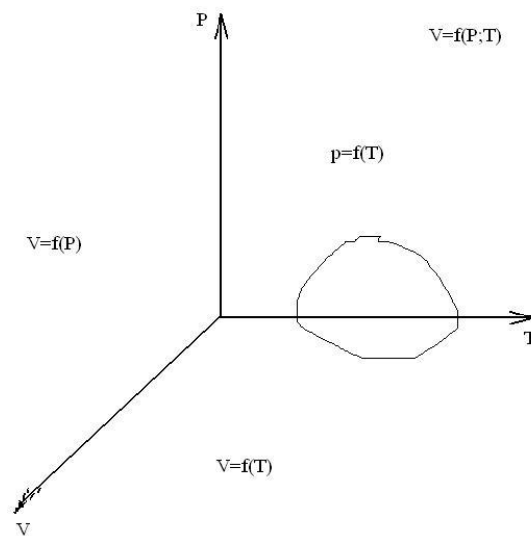


Рис. 3.1. Пространственная фазовая диаграмма

В зависимости от числа фаз, находящихся в равновесии, однокомпонентные системы могут быть: дивариантными ($\Phi = 1$; $C = 2$), моновариантными ($\Phi = 2$; $C = 1$), инвариантными ($\Phi = 3$; $C = 0$).

Диаграмма состояния воды показана на рисунке 3.2. Точка O – тройная точка воды. В отсутствие воздуха ей соответствуют $T = 273,16$ К и $p = 610,48$ Па. Кривая Oa – линия возгонки, соответствует равновесию $H_2O_{(т)} \leftrightarrow H_2O_{(г)}$, показывает зависимость давления насыщенного пара надо льдом от температуры. Кривая Ob – линия плавления, соответствует равновесию $H_2O_{(т)} \leftrightarrow H_2O_{(ж)}$ показывает зависимость температуры плавления льда от давления.

Кривая OK – линия испарения, соответствует равновесию $H_2O_{(ж)} \leftrightarrow H_2O_{(г)}$, показывает зависимость давления насыщенного пара над жидкой H_2O от температуры.

Точка K – критическая точка в которой все термодинамические свойства жидкости и пара тождественны. В точке K кривая

обрывается, а температура и давление имеют строго определенные значения: $T = 374,2 \text{ К}$, $p = 218,5 \text{ ат}$.

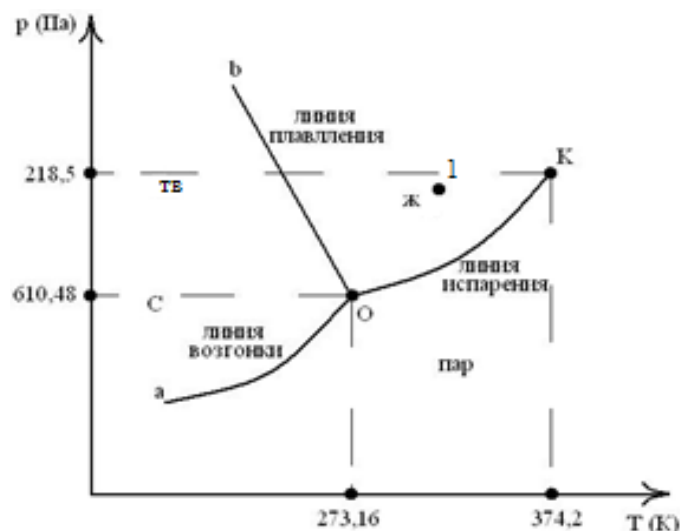


Рис. 3.2. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Состояние равновесной системы на диаграмме определяется любой точкой диаграммы – фигуративной точкой.

Точка 1 изображает состояние однофазной, дивариантной системы $C = 3 - 1 = 2$

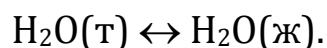
Фигуративные точки, лежащие на кривой aO, bO и KO – ($C = 3 - 2 = 1$), изображают состояние равновесной двухфазной, моновариантной системы.

Точка O ($C = 3 - 3 = 0$) – равновесная трехфазная инвариантная система.

Точка K ($C_{\text{усл}} = 3 - 2 - 1 = 0$) – условно инвариантная система.

3.2.2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Рассмотрим равновесный процесс перехода вещества A из одной фазы в другую (двухфазная, однокомпонентная система) [5]



Изменение энергии G вещества A в каждой фазе с изменением T и p

$$dG^I = -S^I dT + V^I dp, \quad (3.11)$$

$$dG^{II} = -S^{II} dT + V^{II} dp, \quad (3.12)$$

где S' – молярная энтропия; $V_{1,2}$ – молярный объем.

При равновесии между фазами

$$dG^I = dG^{II}. \quad (3.13)$$

Следовательно,

$$-S^I dT + V^I dp = -S^{II} dT + V^{II} dp \quad (3.14)$$

или

$$(S^{II} - S^I) dT = (V^{II} - V^I) dp. \quad (3.15)$$

Отсюда

$$\frac{dT}{dp} = \frac{V^{II} - V^I}{S^{II} - S^I} = \frac{\Delta V}{\Delta S}. \quad (3.16)$$

Изменение энтропии ΔtrS при температуре фазового перехода T_{tr}

$$\Delta trS = \frac{\Delta trH}{T_{tr}}, \quad (3.17)$$

где ΔH_{tr} – молярная теплота фазового перехода (или изменение энтальпии при фазовом переходе, отнесенное к 1 моль вещества).

Подставляем (3.17) в (3.16), получаем:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{tr} \Delta V}{\Delta trH}. \quad (3.18)$$

Уравнение (3.18) характеризует зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления в однокомпонентной системе.

3.2.3. Уравнение Клаперона-Клаузиуса применительно к равновесию между двумя конденсированными фазами

а) кристаллы = жидкость

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_m(V_{ж} - V_{т})}{\Delta mH}, \quad (3.19)$$

где T_m – температура плавления. ΔmH – молярная теплота плавления > 0 .

Если $V(ж) - V(т) > 0$, то $\frac{dT}{dp} > 0$, следовательно, если плавление

вещества сопровождается увеличением объема, температура плавления с повышением внешнего давления увеличивается. Это характерно для большинства веществ [5].

Для воды, гелия, висмута температура плавления с повышением внешнего давления уменьшается, поскольку плавление вещества происходит с уменьшением объема.

б) жидкость = пар

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_v(V_{п} - V_{ж})}{\Delta vH}, \quad (3.20)$$

где T_v – температура кипения; ΔvH – молярная теплота испарения.

Поскольку $\Delta vH > 0$ и $V_n > V_{ж}$ (кроме критического состояния), температура кипения жидкости с повышением внешнего давления увеличивается.

Для процесса испарения жидкости уравнение Клапейрона-Клаузиуса может принять другой вид. При $T \gg T_{критич.}$, $V_n \cdot \phi. \gg V_{ж} \cdot \phi.$

Если насыщенный пар подчиняется законам идеального газа

$$V_n - V_{ж} \approx V_n \approx \frac{RT}{p}. \quad (3.21)$$

Тогда уравнение (3.20) примет вид [5]

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot R}{\Delta vH \cdot p} \quad (3.22)$$

или

$$\frac{dT}{d \ln p} = \frac{T^2 R}{\Delta vH}. \quad (3.23)$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta vH}{RT^2} dT. \quad (3.24)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta vH}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.25)$$

Зная T_1 при p_1 , можно рассчитать T_2 при p_2 .

в) кристалл = пар

Зависимость давления насыщенного пара вещества, равновесного с кристаллами, от температуры выражается уравнением

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_s(V - V_T)}{\Delta sH}, \quad (3.26)$$

где $T_s - t$ сублимации, ΔsH – молярная теплота сублимации (возгонки).

С повышением давления температура сублимации (возгонки) увеличивается.

3.3. Фазовые переходы первого и второго рода

Фазовый переход первого рода – равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса G по T и p . (энтропия и объем) [5]. (рис. 3.3, 3.4.):

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (3.27)$$

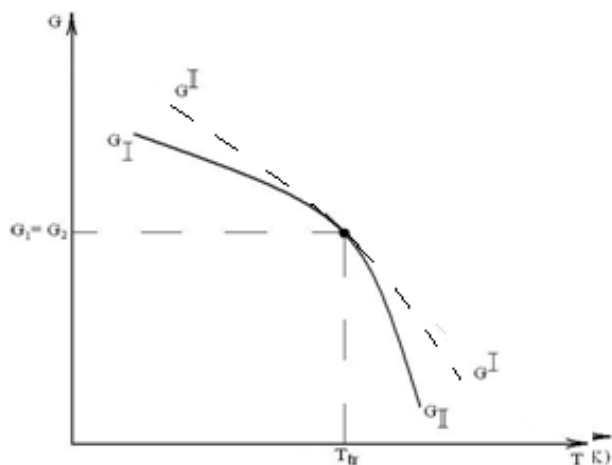


Рис. 3.3. $S = f(T)$

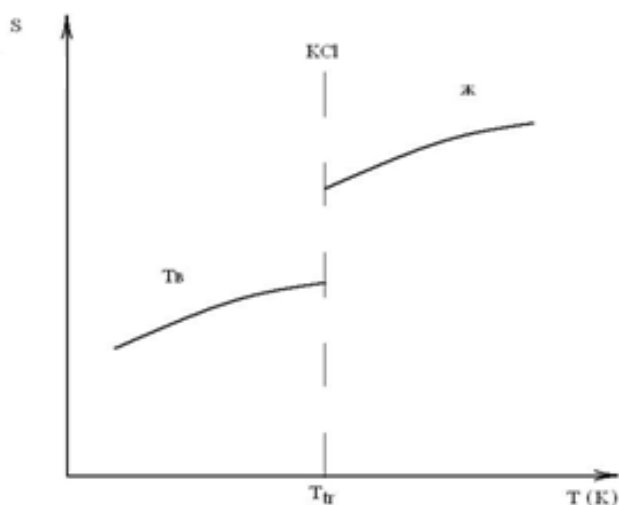


Рис. 3.4. $G = f(T)$

При фазовом переходе первого рода могут скачкообразно изменяться и вторые производные от G .

В системах с фазовым переходом первого рода энергии Гиббса каждой из фаз являются различными функциями термодинамических параметров (рис. 3.3 $G^I = f(T)$; $G^{II} = f(T)$). Кривые пересекаются при T_{tr} , при которой $G^I = G^{II}$ и $dG = 0$.

При $T < T_{tr}$, Φ^I – устойчивая, т. к. $G^I < G^{II}$.

При $T > T_{tr}$, Φ^{II} – устойчивая, т. к. $G^{II} < G^I$.

В системах с фазовым переходом первого рода могут существовать метастабильные состояния: переохлаждение или перегрев фаз (при медленном переходе через T_{tr}).

Примеры фазового перехода первого рода: взаимные переходы между твердыми, жидкими и газообразными фазами вещества (плавление – кристаллизация, кипение – конденсация, сублимация – конденсация).

Фазовый переход второго рода – равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в которой скачкообразно изменяются только вторые производные от энергии Гиббса по T и p . – c_p , коэффициент объемного расширения α и сжимаемость β . (рис. 3.5)

$$c_p = -T \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_p; \quad \alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right]; \quad \beta = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right]_T. \quad (3.28)$$

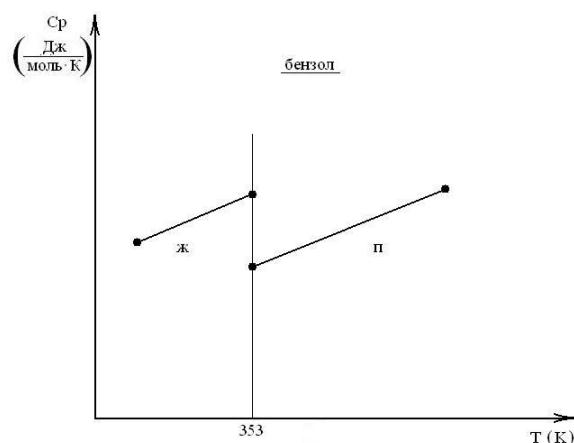


Рис. 3.5. $c_p = f(T)$

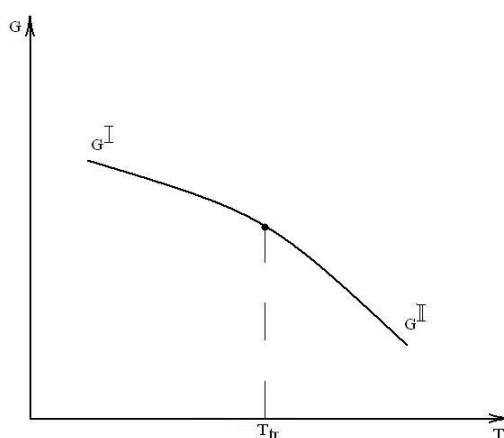


Рис. 3.6. $G = f(T)$

При фазовом переходе второго рода непрерывно изменяются энергия Гиббса (рис. 3.6.) и первые производные от G по T и p , т. е. S и V . При фазовом переходе второго рода невозможны метастабильные состояния и каждая фаза может существовать только в определенной области температур.

Примеры: переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние, металла из обычного в сверхпроводящее состояние [5].

3.3.1. Двухкомпонентные системы

Основным методом изучения химических систем является метод физико-химического анализа. Этот метод основан на изучении зависимости физических свойств химической системы от факторов, определяющих ее равновесие (М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев, Н. С. Курнаков). Применяют геометрический анализ диаграмм, построенных в координатах физическое свойство – факторы равновесия (p - T -состав). Анализ таких диаграмм позволяет установить протекающие в системе качественные изменения, характер взаимодействия между компонентами, области существования и составы равновесных фаз [5].

Для двухкомпонентной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывают влияние только p и T , правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$C = 4 - \Phi \quad (3.29)$$

Следовательно число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше 4. ($C = 0$, если $\Phi = 4$), а максимальное число независимых параметров состояния системы: p , T и концентрация одного из компонентов ($C = 3$, если $\Phi = 1$).

Для характеристики двухкомпонентной системы пользуются диаграммами состояния T -состав или p -состав, представляющим собой сечения пространственной диаграммы при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$.

3.3.2. Растворимые кристаллы – жидкий раствор в двухкомпонентных системах

Для изучения равновесия кристаллы – жидкий раствор используют диаграммы плавкости, выражающие зависимость температур плавления смеси от их состава. К диаграммам плавкости относятся и диаграммы растворимости, характеризующие зависимость растворимости твердых веществ в жидкостях от температуры [5].

3.3.2.1. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состояниях

Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состояниях [5] :

а) системы не образующие химических соединений (Рис. 3.7.). Точки a , b – T плавления чистых компонентов A , B ($C = 1 - 2 + 1 = 0$ – система условно инвариантна). aE , bE – линии ликвидуса (от латинского – жидкость). Фигуративные точки на этих кривых

характеризуют температуру или составы, при которых из жидких расплавов начинается кристаллизация компонентов А или В.

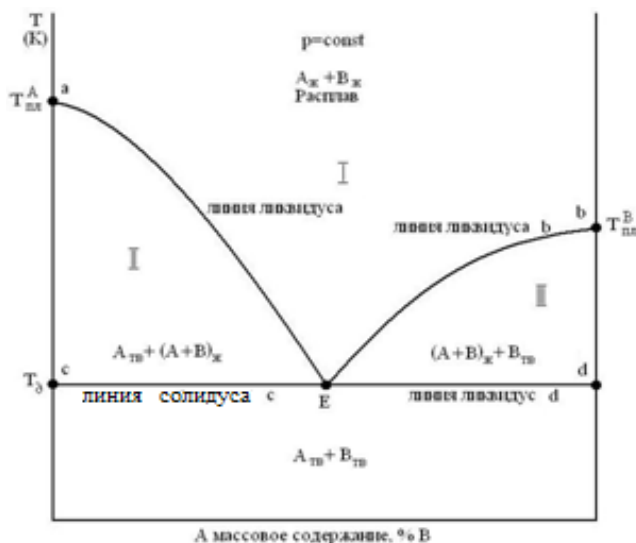


Рис. 3.7. Диаграмма состояния системы, не образующих химических соединений

Минимальная температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава (или начинается плавление твердой двухкомпонентной системы, называется эвтектической температурой $T_э$. Линия, отвечающая $T_э$, ниже которой не может существовать жидкой фазы, называется линией солидуса cd (от латинского – твердый).

Точка E – эвтектическая точка, характеризующая состав расплава, который находится в равновесии одновременно с кристаллами компонента А и В. Смесь кристаллов А и В, выпадающая из этого расплава при $T_э$, называется эвтектической смесью или эвтектикой (от греческого хорошо плавящийся). Сходство эвтектики с чистыми компонентами – $C_{усл} = 2 - 3 + 1 = 0$. Отличием эвтектики является изменение температуры плавления и состава, тогда как у чистых компонентов изменяется только $T_{пл}$.

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на следующие области:

- I – жидкий расплав ($C_{усл} = 2 - 1 + 1 = 2$);
- II – жидкий расплав и кристаллы компонента А ($C_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1$);
- III – жидкий расплав и кристаллы компонента В ($C_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1$);
- IV – кристаллы компонента А и В ($C_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1$).

Эвтектики применяют для получения искусственного холода. Их действие основано на поглощении теплоты при образовании

жидких эвтектик из солей и снега. Смесь $\text{CaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со снегом понижает $T_{\text{пл}}$ до -50°C .

б) системы с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно (от латинского совпадающий). Если состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения, из которого образована жидкость, химическое соединение устойчивое и плавится без разложения (рис. 3.8).

Из расплава могут кристаллизоваться 3 твердые фазы: компонент Mg, компонент Pb, химическое соединение PbMg_2 . Точка С – $T_{\text{плав.}}$ кристаллического PbMg_2 E_1CE_2 – линия ликвидуса плавящегося PbMg_2 .

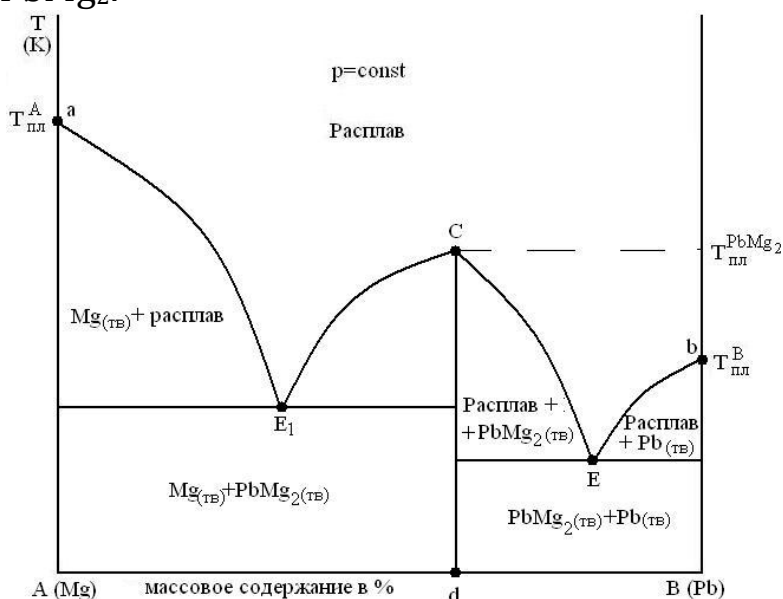


Рис. 3.8. Диаграмма состояния системы Mg – Pb

В точке С система условно инвариантна: $C_{\text{усл}} = 1 - 2 + 1 = 0$, CD – твердый PbMg_2 при различных температурах ($C_{\text{усл}} = 1 - 1 + 1 = 1$). В различных системах вид максимума на кривой плавкости разный и зависит от степени диссоциации соединения при $T_{\text{пл}}$. Чем больше α , тем более пологий максимум. Если $\alpha = 0$, максимум острый.

Примеры химических систем плавящихся конгруэнтно:

– с одним химическим соединением: Zn – Mg; Ag – Ca;

– с несколькими химическими соединениями: Cu – Mg; CaCl_2 – KCl; Al_2O_3 – CaO.

в) системы с образованием химических соединений, плавящихся инконгруэнтно.

Если состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась, плавление называется инконгруэнтным (рис 3.9). Эти соединения

неустойчивые и разлагаются при более низких температурах чем $T_{\text{плав}}$.

Максимум, отвечающий $T_{\text{плав}}$ соединения ((точка F) не реализуется. Такой максимум называется скрытым. Химическое соединение устойчиво только до температуры отвечающего точке D. При этой T химическое соединение распадается на жидкий расплав (точка C) и кристаллы компонента В. Точка С – переходная или перитектическая точка.

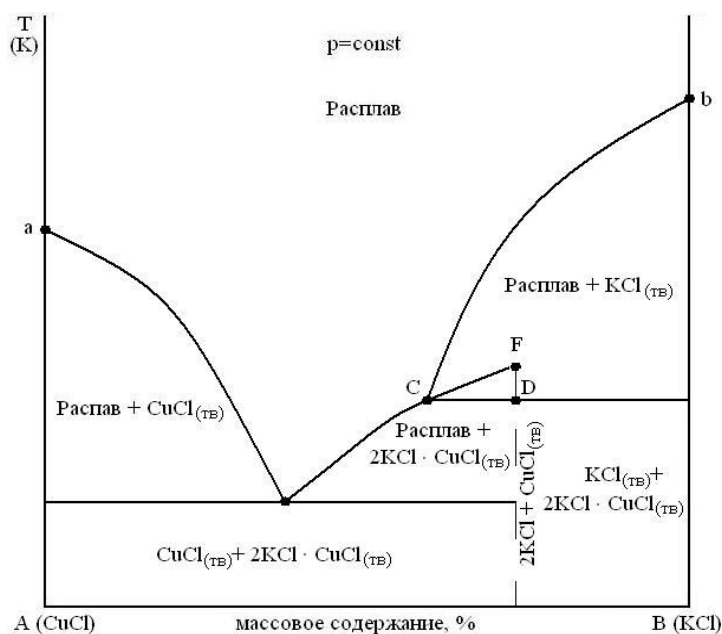


Рис. 3.9. Диаграмма состояния системы CuCl – KCl

Примеры химических систем плавящихся инконгруэнтно:

- с одним химическим соединением К – Na; Au – Sb.
- с несколькими химическими соединениями ZnCl – H₂O; MgSO₄ – H₂O; MgCl₂ – H₂O.

3.3.2.2. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии (изоморфные смеси)

Изоморфные смеси – кристаллические фазы переменного состава, образованные двумя или более изоморфными компонентами.

Изоморфные компоненты – кристаллические вещества, аналогичные по химическому составу и структуре, способные образовывать кристаллы смешанного состава.

Основной признак – способность их атомов или ионов к взаимному замещению с образованием твердых растворов. Для этих систем известны три типа диаграмм плавкости (рис. 3.10, 3.11, 3.12).

Твердая фаза – твердые растворы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Особенность этих систем отсутствие эвтектик. На графиках:

Рис. 3.10. Линии ликвидуса – верхние кривые, линии солидуса – нижние кривые.

Рис. 3.11. Линия ликвидуса – непрерывная кривая, проходящая через минимум

Рис. 3.12. Линия солидуса имеет вид непрерывной кривой, проходящей через максимум

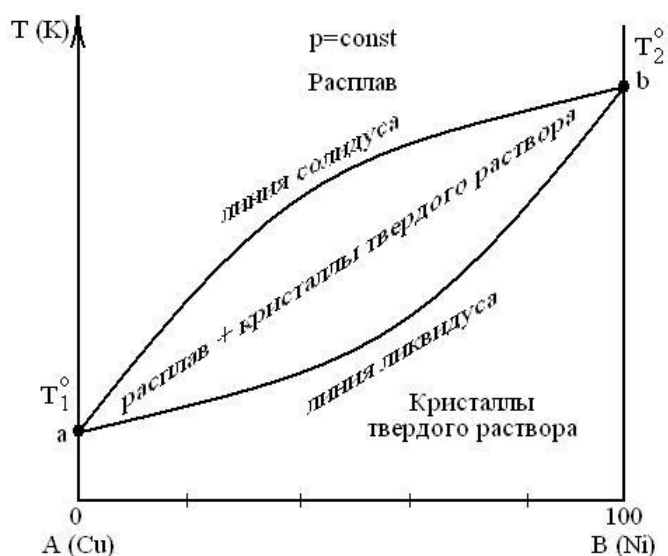


Рис. 3.10. Диаграмма состояния системы Cu – Ni

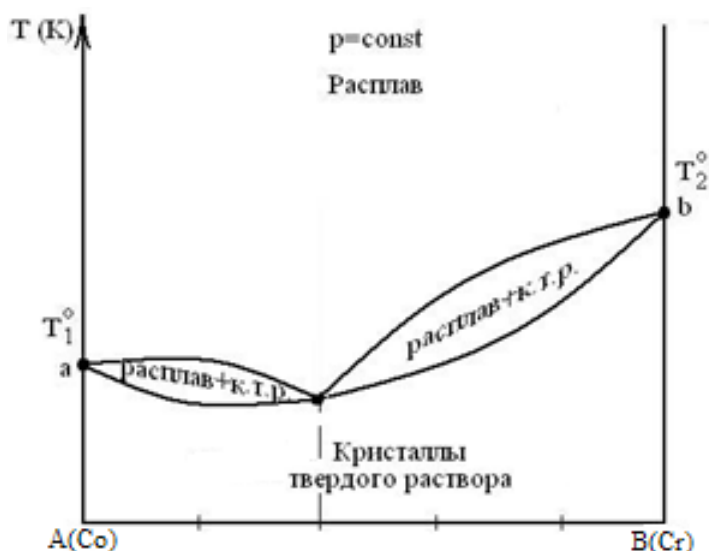


Рис.3.11. Диаграмма состояния системы Co – Cr

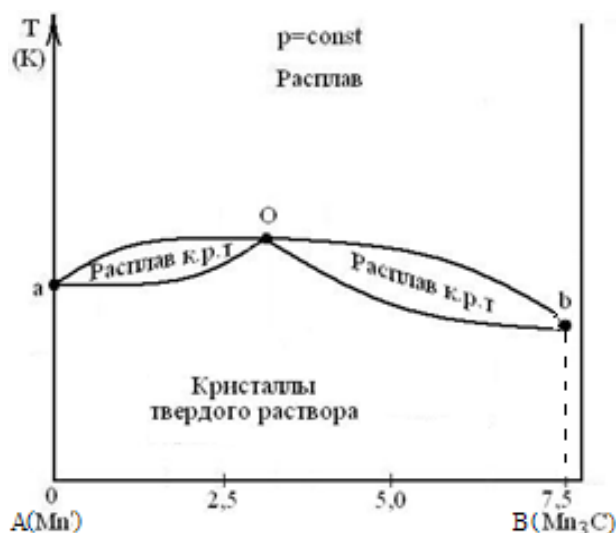


Рис. 3.12. Диаграмма состояния системы Mn – Mn₃C

Эти системы подчиняются **правилам Гиббса-Коновалова**:

Первое правило: твердый раствор по сравнению с жидким расплавом, находящимся с ним в равновесии, богаче тем компонентом, прибавление которого к расплаву приводит к повышению температуры начала кристаллизации твердого раствора. Точка O – $C_{усл} = 2 - 2 = 0$.

Второе правило: в точках минимума и максимума на кривых температур твердый раствор и, находящийся с ним в равновесии, жидкий расплав имеют одинаковый состав.

3.4. Термический анализ

Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на изменении температуры охлаждаемой или нагреваемой смеси. Кривые T – время называются кривыми охлаждения (нагрева). При отсутствии фазовых переходов в системе температура изменяется плавно. В случае фазового перехода на кривых охлаждения появляются изломы (моновариантные превращения) или горизонтальные участки (инвариантные превращения). Рассмотрим процесс охлаждения двухкомпонентной системы A – B при $p = \text{const}$. Кривые охлаждения чистых компонентов имеют горизонтальные участки при $T_{пл}$.

Кривая B₁: линия B₁ – 1 – охлаждение расплава с содержанием компонента B = B₁; линия 1–2 – образование кристаллов компонента A из расплава. Выделение теплоты замедляет изменение температуры, следовательно уменьшает наклон линии; линия 2–3 – при достижении температуры эвтектики кристаллизуются оба компонента A и B; линия 3 – 4 – охлаждение твердой смеси.

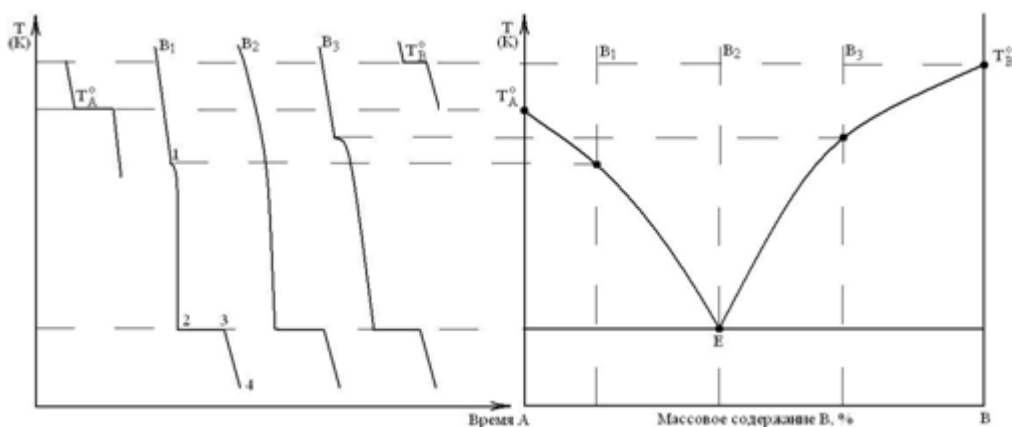


Рис. 3.13. Диаграмма плавкости

Эвтектика Е (кривая B₂) имеет плавную кривую охлаждения с горизонтальным участком при температуре эвтектики.

3.4.1. Равновесие жидкость – жидкость в двухкомпонентных системах

В зависимости от растворимости растворы жидкости в жидкости бывают:

- а) неограниченной взаимной растворимости (этиловый спирт – вода, уксусная кислота – вода);
- б) полной взаимной нерастворимости (ртуть – вода);
- в) ограниченной взаимной растворимости (системы со значительным отклонением от идеальности). Растворимость таких жидкостей зависит от температуры (увеличивается или уменьшается) (рис. 3.14).

Под критической температурой растворения K понимают температуру при которой составы двух равновесных жидких фаз одинаковы $C_{усл} = 2 - 2 = 0$, а Kb – кривая расслоения делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой расслоения и гетерогенную, лежащую под кривой расслоения [5].

Составы равновесных жидких фаз находят по правилу соединительной прямой: фигуративные точки, изображающие состав всей системы в целом и составы отдельных равновесных фаз, лежат на одной прямой и называемой *нодой*. (mn)

K на диаграмме определяют по правилу Алексева: середины нод, расположенных между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз при различных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (KC) [5].

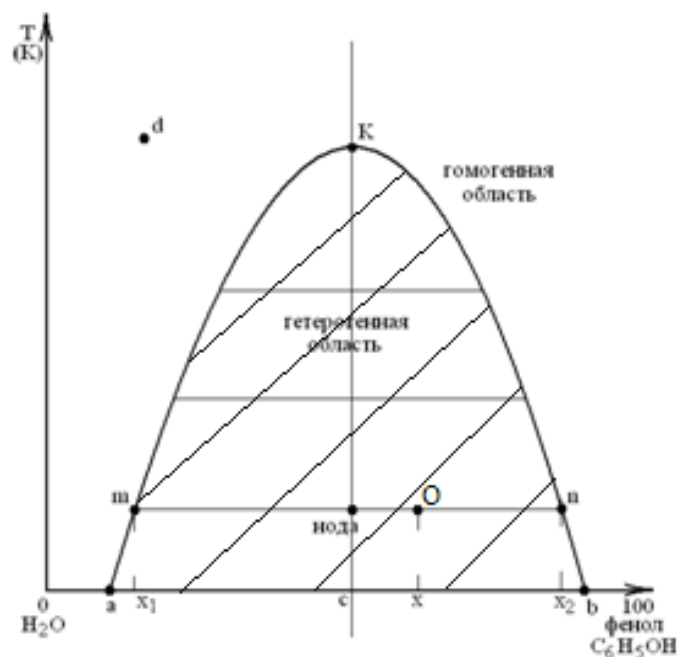


Рис. 3.14. Диаграмма состояния системы $C_6H_5OH - H_2O$

Так, система состава X , изображенная на диаграмме точкой O , при температуре 310 K распадается на две равновесные жидкие фазы m и n состава x_1 и x_2 . С изменением температуры составы равновесных жидких фаз изменяются. Характерная особенность расслаивающихся систем – с изменением состава всей системы при данной температуре, составы равновесных фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение.

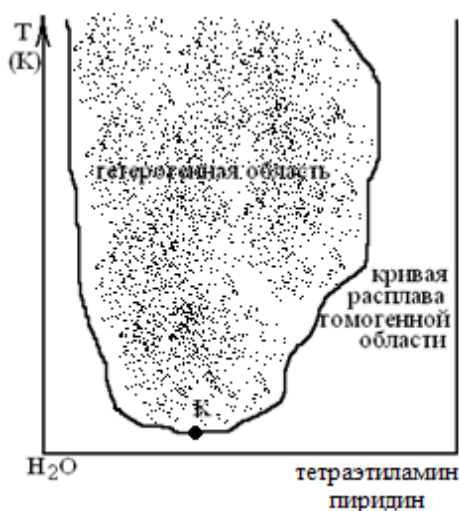


Рис. 3.15. Диаграмма состояния системы $H_2O - \text{тетраэтиламин пиридин}$

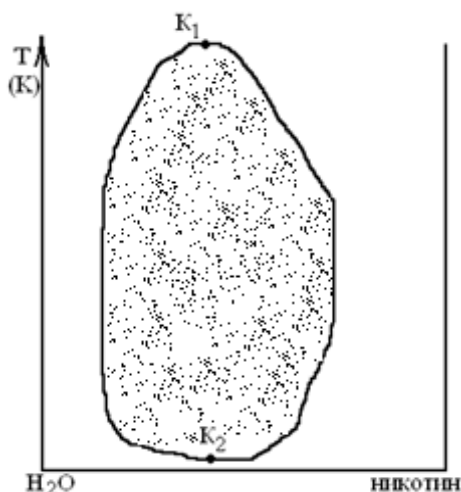


Рис. 3.16. Диаграмма состояния системы H_2O – никотин

На рисунке 3.14. изображена диаграмма системы с верхней критической температурой растворения. Существуют системы с нижней критической температурой растворения (рис. 3.15) и системы с верхней и нижней критическими температурами растворения (рис. 3.16).

3.4.2. Равновесие пар – жидкий раствор в двухкомпонентных системах. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с неограниченной растворимостью жидкостей

Если раствор образован из двух летучих жидкостей, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента.

Для изучения равновесия пар – жидкий раствор применяют два типа диаграмм состояния:

1. давление пара – состав ($T = \text{const}$) рис. 3.17;
2. температура кипения – состав ($p = \text{const}$) рис. 3.18.

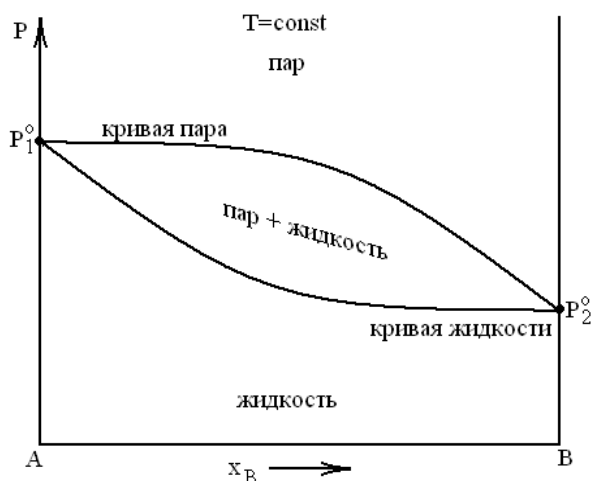


Рис. 3.17. Диаграмма состояния системы p -состав

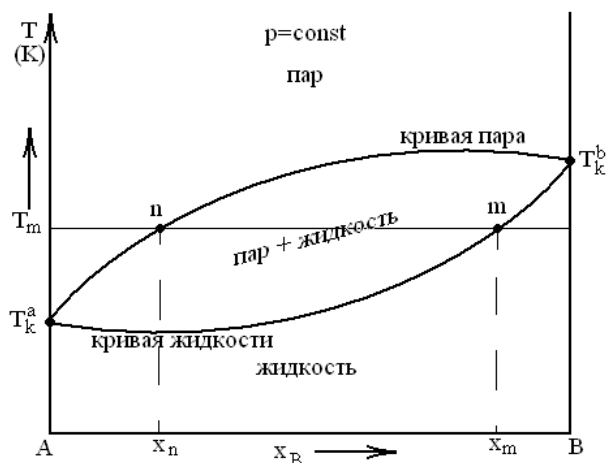


Рис. 3.18 Диаграмма состояния системы $T_{\text{кип}}$ -состав

На рис. 3.18 при $T_{\text{кип}}^{A,B}$ ($C_{\text{усл}} = 1 - 2 + 1 = 0$) система условно инвариантна, при этом та из двух жидкостей, у которой $T_{\text{кип}}$ ниже, при заданном внешнем давлении, будет более летучей при данной температуре, т. е. чем ниже $T_{\text{кип}}$ жидкости, тем выше давление пара над ней.

Фигуративные точки *кривой жидкости* характеризуют составы кипящих жидкостей и температуры, при которых начинают кипеть жидкости заданного состава. Точка *m* изображает раствор состава X_m , который начинает кипеть при T_m .

Фигуративные точки *кривой пара* характеризуют составы пара и температуры, при которых исчезают последние капли жидкости при кипении исходных смесей. Точка *n* отвечает составу X_n первого пузырька пара, полученного при кипении раствора *m* состава X_m .

Реальные растворы с положительным или отрицательным отклонением от идеальности способны образовать азеотропные смеси (рис 3.19 – 3.22). Точка С характеризует растворы, при испарении которых получается пар того же состава, что и исходная жидкая смесь ($X_n = X_m$).

$$C_{\text{усл}} = 2 - 2 = 0.$$

В реальных растворах азеотропная смесь имеет самую низкую или самую высокую температуру кипения и при изменении внешнего давления изменяется не только температура кипения, но и состав азеотропного раствора [5].

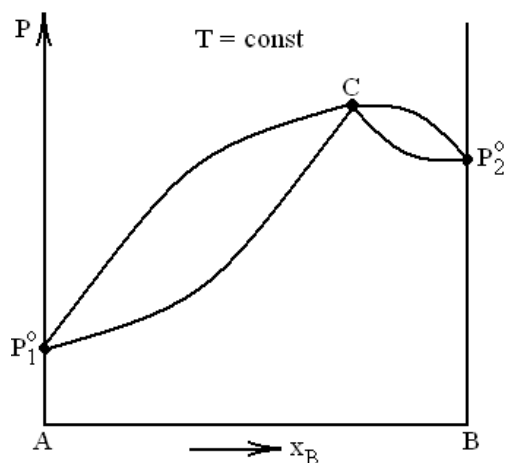


Рис. 3.19. Диаграмма состояния системы p -состав с положительным отклонением от идеальности

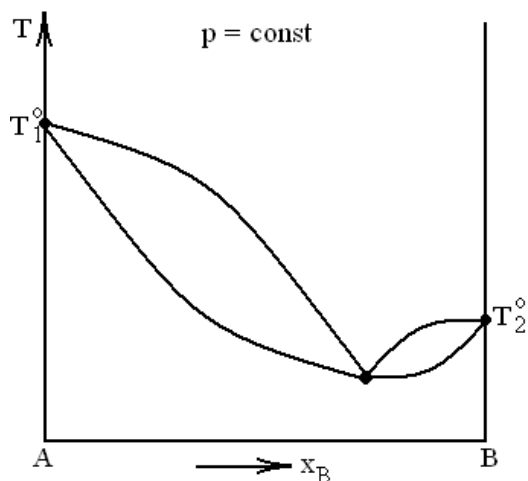


Рис. 3.20. Диаграмма состояния системы $T_{\text{кип}}$ -состав с положительным отклонением от идеальности

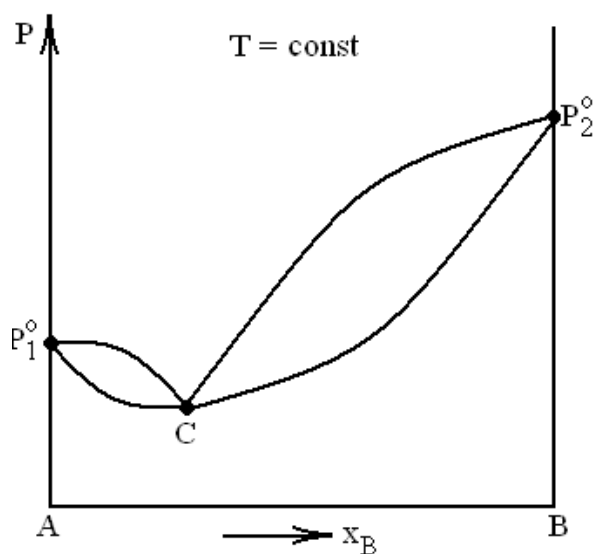


Рис. 3.21. Диаграмма состояния системы p -состав с отрицательным отклонением от идеальности

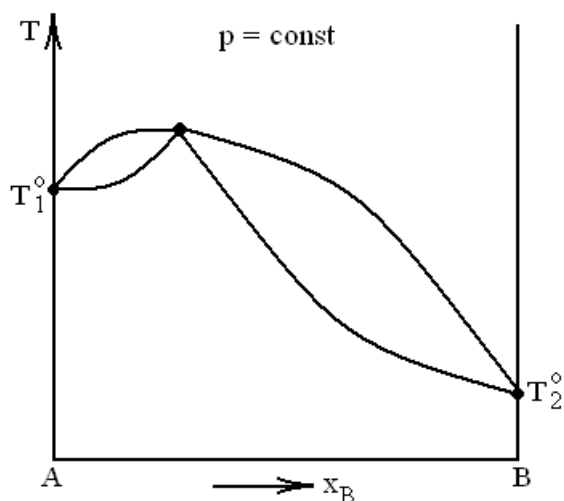


Рис. 3.22. Диаграмма состояния системы $T_{\text{кип}}$ -состав с отрицательным отклонением от идеальности

Эти системы подчиняются **законам Гиббса – Коновалова:**

первый закон: пар по сравнению с жидким раствором из которого он получен, при равновесии богаче тем компонентом, прибавление которого к раствору приводит к понижению температуры кипения раствора или к повышению давления пара над раствором. Закон справедлив для идеальных и реальных растворов [5];

второй закон: в азеотропных смесях, изображенных на диаграммах состояния экстремальными точками, составы жидкости и пара совпадают. Закон справедлив для реальных растворов [5].

3.4.3. Равновесие пар – жидкий раствор в системах с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей

Известны два типа систем:

1. Системы, в которых общее давление пара над растворами любого состава p больше давлений паров чистых компонентов p_1^0, p_2^0 при той же температуре. К ним относятся системы с небольшой разницей между давлениями паров чистых компонентов и малой взаимной растворимостью жидкостей: анилин – вода, бензол – вода, бутиловый спирт – вода (рис. 3.23) [5].

2. Системы, в которых общее давление пара над растворами p находится между давлениями паров чистых компонентов p_1^0, p_2^0 . Справедливо для систем с резко отличающимися давлениями паров чистых компонентов и большой взаимной растворимостью жидкостей: никотин – вода, анилин – гексан, бензол – ацетамид (рис. 3.24).

В расслаивающихся равновесных системах с изменением состава системы составы равновесных жидких фаз не изменяются. К ним применимо правило Д.П. Коновалова: при $T = \text{const}$ с изменением состава расслаивающейся системы – парциальные давления отдельных компонентов p_1^0 , p_2^0 и общее давление пара сохраняются постоянными [5].

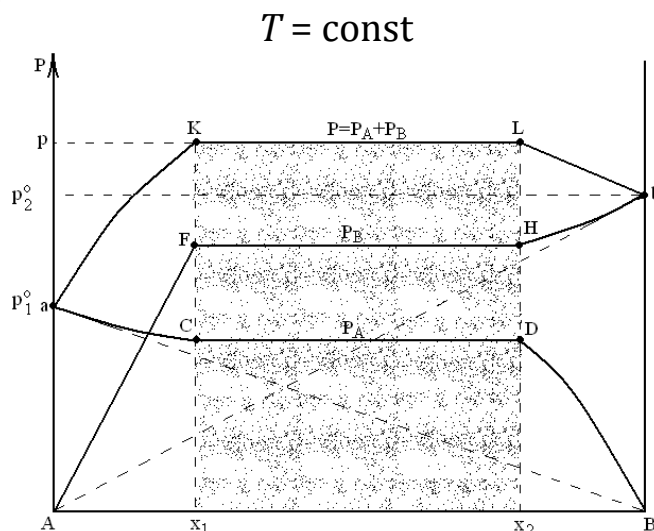


Рис. 3.23. Диаграмма состояния системы анилин – вода

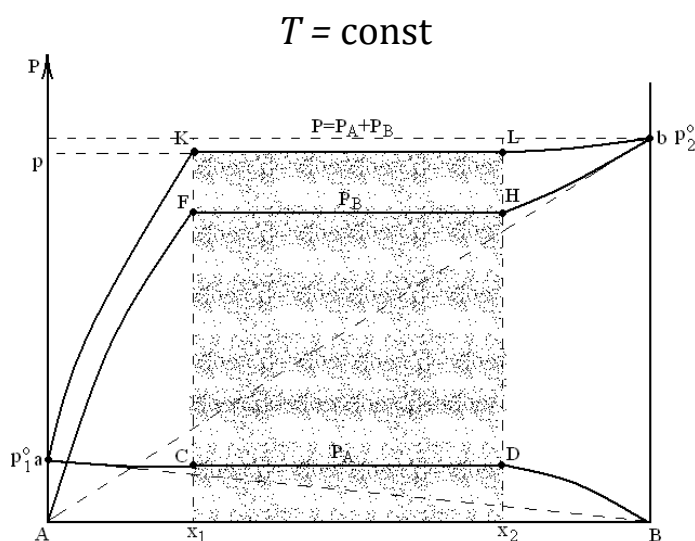


Рис. 3.24. Диаграмма состояния системы анилин – гексан

Заштрихованная область – область расслоения при температуре T .

Ab и Va – изменение парциальных p компонентов в системе, подчиняющихся закону Рауля.

$aCDB$ и $AFHb$ – изменения парциальных давлений компонентов A и B , $aLKb$ – изменение общего давления пара в зависимости от состава жидких фаз.

3.4.4. Равновесие пар – жидкий раствор в системах взаимно-нерастворимыми жидкостями

Испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой и давление пара каждого компонента сохраняется постоянным при любых соотношениях жидкостей при данной T [5].

Общее давление пара над системой p выше давления пара каждого из компонентов в отдельности p_1^0 и p_2^0 и равно:

$$p = p_1^0 + p_2^0 = \text{const}_{(T)}. \quad (3.29)$$

Кривые p_1^0c и p_2^0c – место точек росы.

KCM – линия начала кипения или конца конденсации.

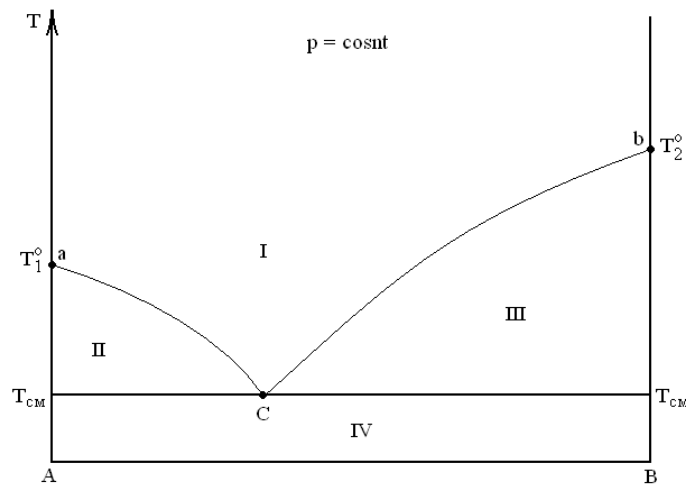


Рис. 3.25. Диаграмма состояния системы T -состав

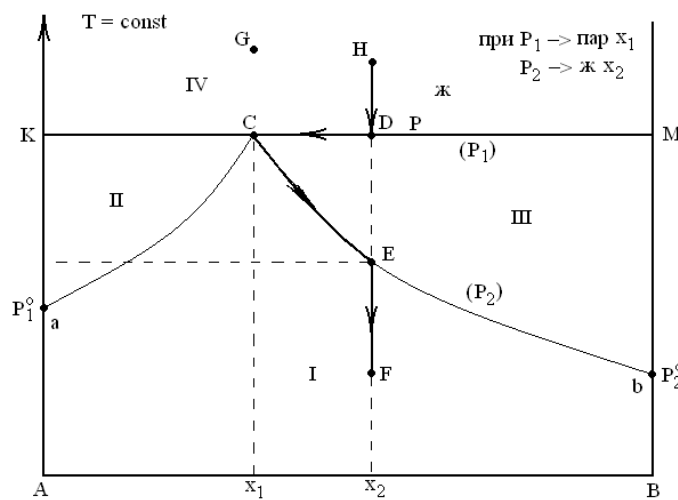


Рис. 3.26. Диаграмма состояния системы p -состав

ac ; bc – характеризуют T и состав начала конденсации пара.

I – перегретый пар

II – жидкий компонент A и пар

III – жидкий компонент B и пар

IV – две жидкие фазы (практически чистые компоненты A и B).

Если составы исходной жидкой смеси (фигуративная точка G) и пара совпадают (точка x_1), то при испарении вся жидкость превращается в пар того же состава (рис. 3.26), а при конденсации такого пара образуется два жидких слоя, суммарный состав которых совпадает с составом исходной смеси x_1 .

Если составы исходной смеси и пара различны (фигуративная точка H), то жидкая смесь богаче компонентом B (точка x_2), тогда при давлении p_1 будут испаряться обе жидкости и образуется пар (фигуративная точка C) состава x_1 . После того как весь компонент A перейдет в пар, в жидкой фазе останется только компонент B . Испарение компонента B приведет к изменению состава пара от x_1 до x_2 и к понижению давления пара над жидкостью от p_1 до p_2 (фигуративная точка E). В интервале давлений $p_1 - p_2$ пар насыщен относительно компонента B . После исчезновения жидкой фазы пар станет насыщенным относительно обоих компонентов и, при измененном составе, будет перегреваться (фигуративная точка F).

3.4.5. Физико-химические основы перегонки растворов

Для разделения жидких смесей используют метод перегонки. Различают простую и фракционную перегонку.

Простая перегонка – непрерывное нагревание жидкой смеси с отводом образующегося пара и его конденсацией. Более эффективна при значительном различии температур кипения компонентов. В результате исходная смесь делится на две жидкости – одна богаче компонентом A , другая компонентом B .

Для разделения смесей с получением чистых компонентов используют фракционную перегонку, состоящую из нескольких операций:

- 1) нагревание исходной жидкой смеси до $T_{\text{кип}}$ для получения некоторого количества пара;
- 2) конденсация полученного пара;
- 3) испарение пара для получения пара нового состава.

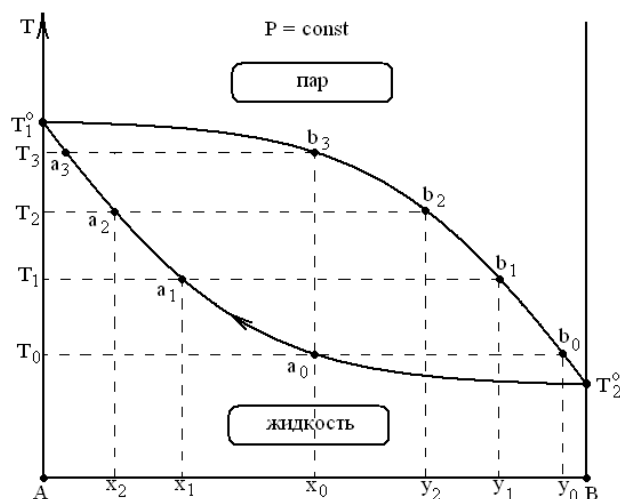


Рис. 3.27. Диаграмма состояния системы T -состав

Рассмотрим фракционную перегонку двухкомпонентной жидкой смеси, с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей, не образующих азеотропного раствора (рис.3.27).

Исходную смесь a_0 состава x_0 нагревают до $T_{\text{кип}} - T_0$, при этом образуется первый пузырек пара (b_0) состава y_0 и т. д. Последняя капля жидкости a_3 состава x_3 исчезает при $T - T_3$, равновесный с ней пар b_0 имеет состав x_0 .

Последовательный процесс, состоящий из испарения жидкости и конденсации пара, повторенный многократно, называется ректификацией. В результате этого процесса смесь можно разделить на два чистых компонента [5].

При ректификации растворов, имеющих азеотропную точку, выделить оба компонента в чистом виде невозможно. Можно получить или чистый компонент А и азеотропный раствор или чистый компонент В и азеотропный раствор.

Многие вещества разлагаются при $T < T_{\text{кип}}$, потому на практике используют их перегонку с жидкостью, с которой они не смешиваются (вода).

Системы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, кипят при $T < T_{\text{кип}}$ чистых компонентов, поэтому процесс их разделения можно совершить под вакуумом для понижения $T_{\text{кип}}$ [5].

3.5. Трехкомпонентные системы

Для трехкомпонентной системы, на равновесие которой из внешних факторов оказывают влияние только p и T , правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$C=5 - \Phi. \tag{3.30}$$

Отсюда следует, что в трехкомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии не может быть более 5 ($C = 0$, если $\Phi = 5$), а максимальное число термодинамических степеней свободы равно $4 - p$, T , концентрация двух компонентов x_1 и x_2 ($C = 4$ если $\Phi = 1$). При этом полноценная диаграмма состояния должна быть четырехмерной. При $p = \text{const}$ строят трехмерную пространственную диаграмму состояния в виде прямой трехгранной призмы, в основании которой лежит треугольник состава, а по высоте температура.

При $p, T = \text{const}$ используют плоскую диаграмму состояния, являющуюся сечением трехгранной призмы, параллельным основанию [5].

3.5.1. Закон распределения

Если в систему из двух компонентов, содержащую два равновесных жидких слоя, ввести небольшое количество третьего компонента, то после установления равновесия он будет присутствовать в обеих фазах. Таким образом, для каждой температуры отношение концентрации третьего компонента в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной при различных его концентрациях:

$$\frac{ca,1}{cb,1} = \frac{ca,2}{cb,2} = \frac{ca,3}{cb,3} = \dots = K, \quad (3.31)$$

где K – коэффициент распределения.

Нернст показал, что если величина частиц распределяемого вещества в одном из растворителей a вдвое меньше, чем в другом b (вследствие диссоциации или ассоциации), то уравнение (3.31) примет вид

$$\frac{cq^2}{cb} = K. \quad (3.32)$$

Шилов установил, что уравнения (3.31) и (3.32) применимы только в частных случаях, а в общем случае:

$$\frac{cq^m}{cb} = K, \quad (3.33)$$

где m – величина постоянная для данной системы при постоянной температуре [5].

3.5.2. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы

Треугольные диаграммы строят по *методу Гиббса* или по *методу Розебума* (рис. 3.28) [5].

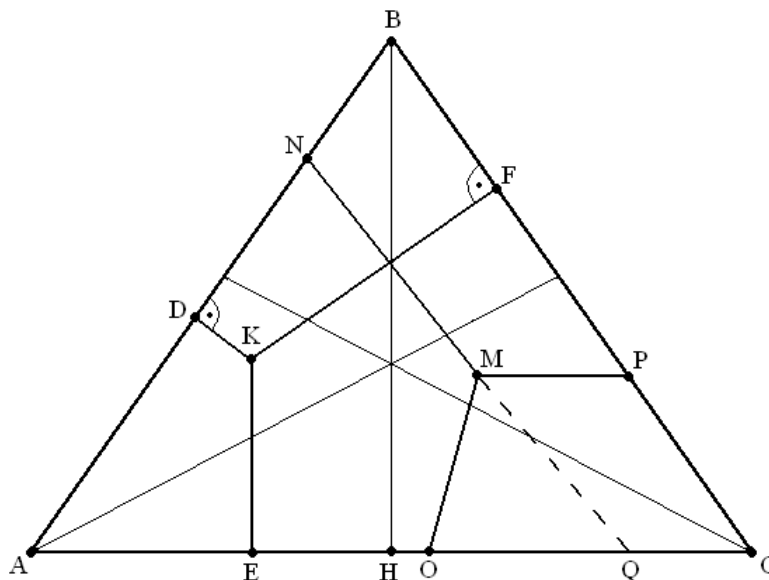


Рис. 3.28. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы по методу Гиббса и Розебума

Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым компонентам A , B и C . Фигуративная точка, лежащая на любой из сторон треугольника, изображает состав соответствующей двухкомпонентной системы, а внутри треугольника – состав трехкомпонентной системы.

Метод Гиббса основан на свойстве равностороннего треугольника, согласно которому сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки, лежащей внутри равностороннего треугольника, на его стороны, есть величина постоянная, равная высоте этого треугольника: $KD + KE + KF = BH$. Каждую высоту треугольника делят на 10 или на 100 равных частей. Длина каждой части будет составлять 1 % или 10 %. Через точки деления проводят прямые параллельные сторонам треугольника. Длина каждого перпендикуляра, опущенного из точки K , отвечает содержанию одного из компонентов: процентное содержание компонента A равно длине отрезка KF , компонента B – длине отрезка KE , компонента C – длине отрезка KD .

Метод Розебума: основан на использовании следующего свойства равностороннего треугольника: сумма отрезков прямых, проведенных параллельно сторонам равностороннего треугольника через любую точку, лежащую внутри треугольника, есть величина

постоянная, равная стороне треугольника: $MN + MO + MP = AB = BC = AC$.

Каждую сторону треугольника делят на 100 или 10 равных частей (длина каждой части соответствует 1 % или 10 %) и через точки деления проводят прямые параллельные сторонам треугольника. Затем из точки M проводят прямые параллельные сторонам треугольника. Процентное содержание компонента A равно длине отрезка MP или QC , компонента B – длине отрезка MO или QO , компонента C – длине отрезка MN или AO . Сторона AC – 100%.

3.5.3. Равновесие кристаллы – жидкий раствор в трехкомпонентной системе

3.5.3.1. Диаграмма растворимости в H_2O двух солей, не образующих кристаллогидратов и двойных солей

Рассмотрим систему $KCl - NaCl - H_2O$ (рис.3.29) [5]. На диаграмме: точка D – насыщенный раствор KCl в H_2O ; точка F – насыщенный раствор $NaCl$ в H_2O ; точки на линии DE – раствор ($KCl + NaCl$), насыщенный по отношению к KCl ; точки на линии EF – раствор ($KCl + NaCl$), насыщенный по отношению к $NaCl$.

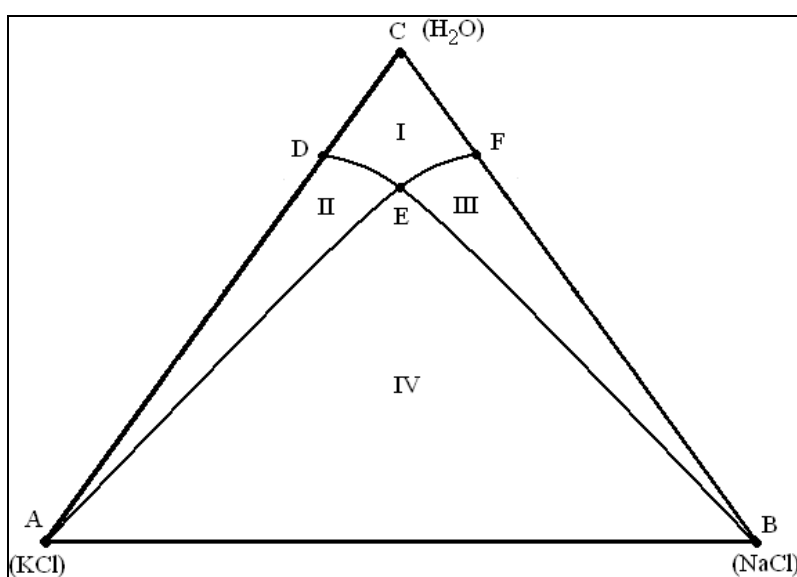


Рис. 3.29. Диаграмма растворимости $KCl - NaCl - H_2O$

Точка E выражает состав водного раствора, насыщенного при данной температуре по отношению к обеим солям и называется **эвтоника**. Раствор, состав которого изображен этой точкой, называется **эвтоническим раствором**. В этом растворе суммарная концентрация растворенных солей наибольшая, а давление пара над этим раствором минимальная.

На диаграмме:

I – ненасыщенный раствор KCl и NaCl в H₂O ($C_{\text{усл.}} = 3 - 1 = 2$);

II – раствор (KCl и NaCl), насыщенный по отношению к KCl и кристаллы KCl ($C_{\text{усл.}} = 3 - 2 = 1$);

III – раствор (KCl и NaCl), насыщенный по отношению к NaCl и кристаллы NaCl ($C_{\text{усл.}} = 3 - 2 = 1$);

IV – раствор (KCl и NaCl), насыщенный по отношению к обеим солям и кристаллы KCl и NaCl ($C_{\text{усл.}} = 3 - 3 = 0$).

3.5.3.2. Диаграмма растворимости в H₂O двух солей, образующих кристаллогидраты.

Рассмотрим систему Na₂SO₄ – NaCl – H₂O [5].

Кристаллогидрат Na₂SO₄ · 10H₂O устойчив в растворах всех возможных концентраций при данной T. Вторая соль кристаллизуется без образования кристаллогидрата.

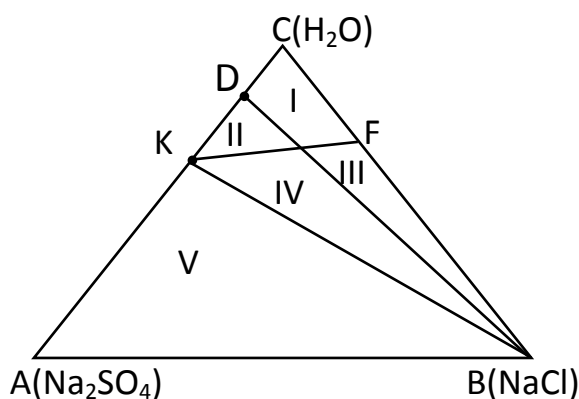


Рис. 3.30. Диаграмма растворимости Na₂SO₄ – NaCl – H₂O

На диаграмме точка K – Na₂SO₄ · 10H₂O.

I – ненасыщенный раствор двух солей в H₂O;

II – кристаллы Na₂SO₄ · 10 H₂O и раствор (Na₂SO₄ – NaCl) в H₂O насыщенный относительно кристаллогидрата;

III – кристаллы NaCl и раствор (Na₂SO₄ – NaCl), насыщенный относительно NaCl;

IV – кристаллы Na₂SO₄ · 10H₂O и кристаллы NaCl и раствор, насыщенный относительно этих солей;

V – кристаллы Na₂SO₄ · 10H₂O; Na₂SO₄ и NaCl.

3.5.3.3. Диаграмма плавкости трехкомпонентных систем без образования химических соединений и твердых растворов

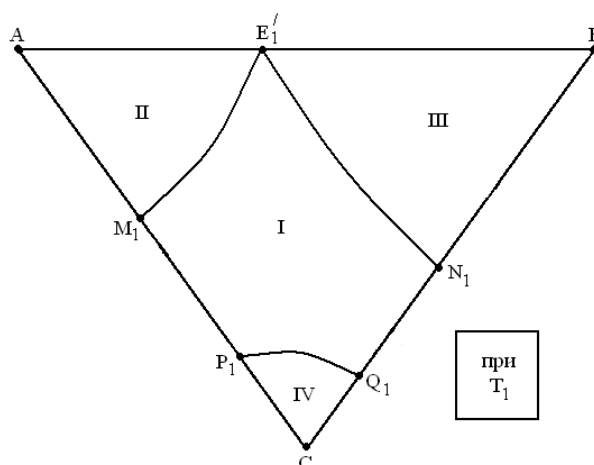


Рис. 3.31. Сечение 3-х мерной диаграммы плавкости трёхкомпонентной системы.

I – расплав;

II – расплав и кристаллы компонента A;

III – расплав и кристаллы компонента B;

IV – расплав и кристаллы компонента C;

E_1' – характеризует равновесие расплава с кристаллами A и B.

E_1 – эвтектика двухкомпонентной системы A-B [5].

3.5.4. Равновесие жидкость – жидкость в трехкомпонентных системах

3.5.4.1. Диаграммы растворения трех жидкостей с одной областью расслоения

Часто встречаются системы, в которых две жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью, а третья – неограниченно смешивается с каждой из них. При этом растворимость ограниченно растворимых жидкостей увеличивается. К таким системам относятся: вода – бензол – этиловый спирт, вода – хлороформ – уксусная кислота, вода – ацетон – тетрахлорид углерода [5].

Сечение трехмерной диаграммы плоскостью, соответствующей температуре – T_1 , представлено на рисунке 3.32.

DKE – бинодальная кривая делит диаграмму растворимости на гомогенную и гетерогенную области.

I – однофазная трехкомпонентная система ($C = 3 - 1 = 2$)

II – система состоит из двух равновесных жидких фаз, каждая из которых содержит все три компонента ($C = 3 - 2 = 1$).

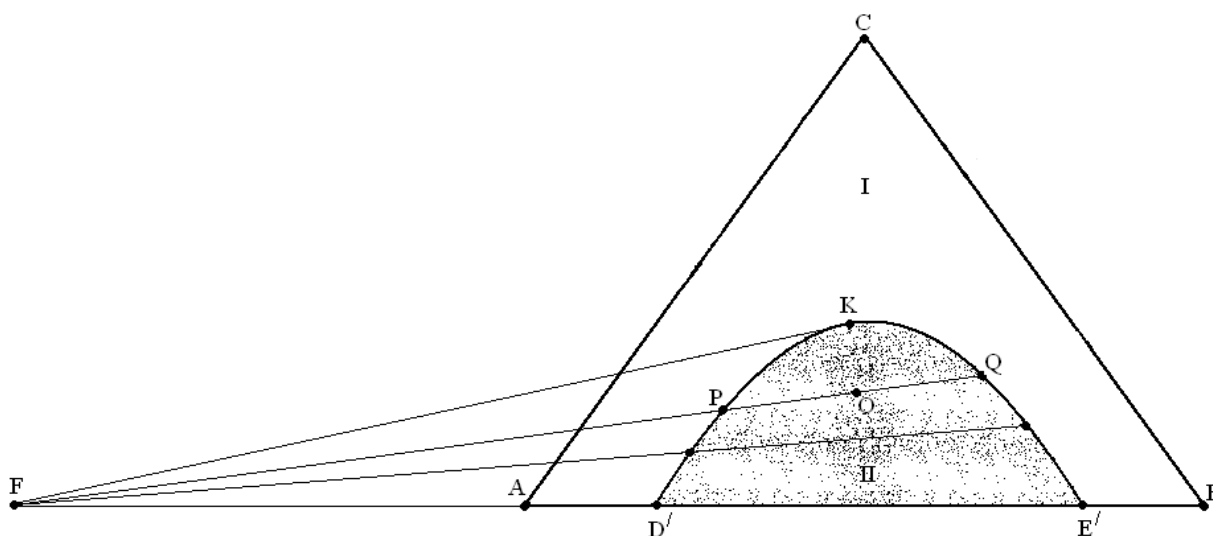


Рис. 3.32. Диаграмма растворения трех жидкостей с одной областью расслоения

Система, состав которой изображен точкой O , состоит из двух жидких фаз, составы которых изображены точками P и Q , лежащими на бинодальной кривой. Нода PQ не параллельна оси AB , т. к. растворимость компонента C в двух жидких фазах не одинакова.

Точка K – критическая точка растворения $C = 0$, составы обеих жидких фаз в ней одинаковы.

Существуют системы с двумя и тремя областями расслоения (рис. 3.33, 3.34).

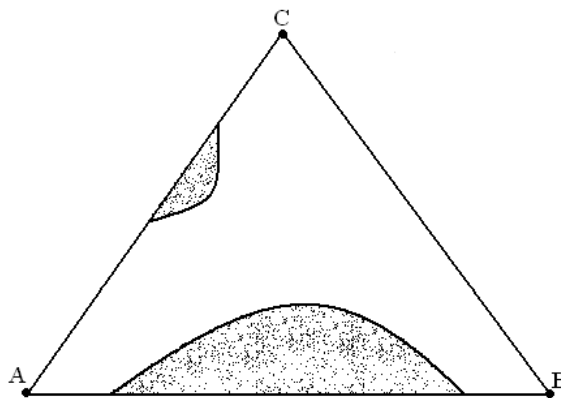


Рис.3.33.Диаграмма растворения трех жидкостей с двумя областями расслоения

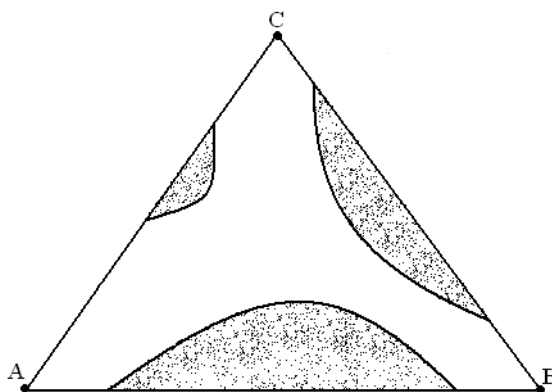


Рис.3.34. Диаграмма растворения трех жидкостей с тремя областями расслоения

Составы равновесных жидких фаз и положение точки K можно найти по правилу Тарасенкова: продолжение нод, соединяющих фигуративные точки равновесных фаз, пересекаются в точке F , лежащей на продолжении той стороны равностороннего треугольника, которая одновременно является нодой сопряженных (находящихся в равновесии) растворов из двух ограниченно растворимых жидкостей [5].

3.5.4.2. Экстракция

Процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя, практически не смешивающегося с первым, называется экстракцией. Часто первый растворитель – вода, второй – органическое вещество.

Для более полного извлечения вещества экстрагирование проводят небольшими порциями, путем проведения многочисленных последовательных стадий.

Если в одном растворе экстрагируемое вещество частично диссоциирует, то перед экстракцией его диссоциацию подавляют добавлением электролита с одноименным ионом.

Для увеличения полноты экстракции вещества понижают его растворимость в воде, прибавляя к водному раствору соль (высаливание) [5].

4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика исследует зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды, электромагнитного излучения и других факторов [5]. Химические реакции бывают элементарные и сложные.

Элементарные химические реакции протекают путем прямого превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции [5].

Сложные химические реакции состоят из нескольких элементарных стадий химического превращения с образованием промежуточных частиц.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной*, на границе раздела двух фаз – *гетерогенной*.

В закрытых системах изменение количества вещества происходит только за счет химической реакции.

В открытых системах изменение количества вещества происходит за счет обмена веществом и химической реакции.

4.1. Классификация химических реакций

Кинетика сложных реакций, состоящих из двух или большего числа простых реакций, связанных между собой, зависит от формы связи между этими реакциями и от соотношения их скоростей.

По форме связи между сложными реакциями различают реакции параллельные, последовательные, сопряженные и двусторонние. Теория всех их основывается на положении, что при протекании в системе одновременно нескольких реакций, каждая из них происходит самостоятельно и к каждой из них, применимы условия кинетики простых реакций.

При параллельных односторонних реакциях исходное вещество может реагировать одновременно в различных направлениях. Если реакции значительно различимы по скорости, то реакцию, обладающую большей скоростью, называют главной, остальные – побочными. При небольшом различии в скорости главной называют реакцию, приводящую к получению основного продукта. По закону действующих масс [5]

$$r_1 = k_1 \cdot c_1; r_2 = k_2 \cdot c_2. \quad (4.1)$$

Скорость превращения A можно выразить как сумму скоростей отдельных стадий, учитывается, что $\nu_{1,1} = \nu_{1,2} = -1$:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 - k_2 c_2 = -(k_1 + k_2) c_1, \quad (4.2)$$

то есть скорость превращения вещества A описывается уравнением первого порядка

$$ck = k_1 + k_2, \quad (4.3)$$

$$c_1 = c_{0,1} \cdot e^{-kt}, \quad (4.4)$$

для скорости образования A_2

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 = k_1 c_{0,1} \cdot e^{-kt}, \quad (4.5)$$

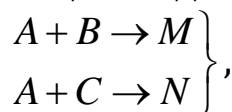
после интегрирования в пределах от $t = 0$ до t получаем

$$c_2 = \frac{k_1}{k} c_{0,1} (1 - e^{-kt}). \quad (4.6)$$

Из уравнения следует, что отношение концентраций продуктов реакции в любой момент времени постоянно и равно k_1/k_2 , а доля любого продукта определяется величиной k_1/k .

Последовательные односторонние реакции: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Расчет кинетики последовательных реакций очень сложен; но если одна из ступеней обладает значительно меньшей скоростью, чем остальные, то общая скорость реакции определяется скоростью именно этой ступени.

Сопряженные реакции: реакции вида

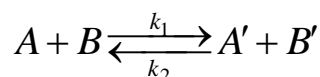


из которой первая протекает лишь совместно с другой, то есть она индуцируется последней. Вещество C служит индуктором первой реакции; A – актор; B – акцептор.

По зависимости концентрации индуктора от времени сопряженные реакции делят на три группы:

1. концентрация индуктора во время реакции убывает;
2. концентрация индуктора не меняется (каталитические реакции);
3. концентрация индуктора возрастает (самоускоряется, автокаталитические реакции).

Обратимые реакции (двусторонние реакции):



Скорость обратимой реакции равна разности между скоростями прямой и обратной реакции. Когда скорость прямой реакции v_1 , будет равна скорости обратной реакции v_2 , в системе наступит состояние равновесия [5].

Константа равновесия обратимой реакции равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

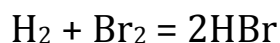
$$K_c = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.7)$$

Цепные реакции

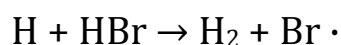
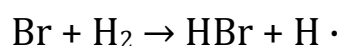
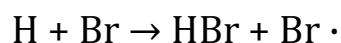
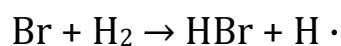
Активирование каким-либо путем одной частицы приводит к тому, что не только данная частица, но последовательно и целый ряд других, подобных ей, частиц вступают в реакцию [4].

Все цепные реакции протекают через образование и взаимодействие радикалов или свободных атомов с ненасыщенной валентностью. Свободная валентность придает радикалу или атому высокую реакционную способность, дающую ему возможность легко вовлекать во взаимодействие и валентно-насыщенные молекулы.

Кинетика реакции взаимодействия $\text{Br}_2(\text{г})$ с $\text{H}_2(\text{г})$, выражается обычным уравнением



и происходит в результате следующего ряда реакций:



Так как диссоциация молекул брома происходит значительно легче, чем молекул водорода, начало реакции – диссоциация молекул Br_2 . Последующие реакции обеспечивают дальнейшее течение реакции благодаря общей экзотермичности всего процесса. Обрыв цепи происходит благодаря рекомбинации атомов брома в молекулу брома или другим путем.

Важнейшей характеристикой, влияющей на скорость цепных реакций, является *длина цепи*, то есть число молекул данного исходного вещества, прореагировавших в результате одного акта зарождения цепи [4]. Длина цепи зависит от условий проведения реакции; от соотношения между числом активных частиц, образующихся в одном времени, и числом частиц, расходуемых на образование продуктов реакции и на другие процессы.

Обрыв цепи может происходить при столкновении активных частиц со стенками сосуда или с молекулами инертного газа, или с пылинками из-за потери активности молекулами избыточной энергии. Существуют цепные реакции, в которых одна активная молекула может вызвать образование двух или более активных

молекул при сильно экзотермических процессах. В этом случае скорость реакции быстро нарастает и процесс заканчивается в форме взрыва. Такие реакции называют реакциями с сильно разветвляющимися цепями.

Количественная теория цепных реакций сложна. Общая скорость определяется скоростью наиболее медленной стадии, условиями зарождения цепей и их длиной.

Фотохимические реакции: реакции, в которых энергия, необходимая для протекания или возбуждения, подводится в реакционную систему в форме электромагнитных комбинаций (видимый свет, ультрафиолетовые лучи, инфракрасные лучи). Так фотосинтез углеводов, осуществляется растениями под действием солнечного света.

Фотохимические реакции делятся на две группы:

1. Фотокаталитические реакции, которые и без воздействия света термодинамически способны протекать самопроизвольно в данных условиях $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. Свет играет роль возбудителя реакции, способствующего преодолению ее высокой энергии активации [4].

2. Реакции фотосинтеза, которые в данных условиях термодинамически неспособны протекать самопроизвольно, для их осуществления необходимо затратить работу извне – в форме электромагнитных колебаний.

Химически активен лишь свет, поглощаемый реакционной средой. Количество полученного продукта пропорционально количеству поглощенной световой энергии. Соотношение между количеством поглощенной энергии и количеством прореагировавшего вещества выражается законом фотохимической эквивалентности: каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант радиации, вызывающей реакцию [4].

4.2. Формальная кинетика химических реакций

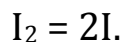
Формальная кинетика изучает зависимость скорости протекания реакции от концентрации реагентов. В основе формальной кинетики химических реакций лежит закон действующих масс и принцип независимости протекания реакции.

Химические реакции разделяются по признаку молекулярности и по признаку порядка реакции.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременное взаимодействие между которыми приводит к химическому превращению.

Существуют мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Четырех молекулярных реакций не бывает, так как вероятность столкновения четырех молекул ничтожно мала [4].

К мономолекулярным реакциям относятся реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок, например



Скорость реакции определяется как

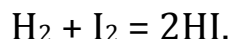
$$r = k \cdot c, \quad (4.8)$$

где k – константа скорости реакции (сек.⁻¹; мин.⁻¹); c – концентрация исходного вещества.

Или

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c. \quad (4.9)$$

При бимолекулярных реакциях взаимодействие происходит при столкновении двух молекул различного или одинакового вида, например



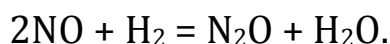
Скорость такой реакции определяется как

$$r = k \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4.10)$$

или

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = k \cdot c_1 \cdot c_2. \quad (4.11)$$

При тримолекулярных реакциях для взаимодействия необходимо столкновение трех молекул одного или различного вида. Встречается редко, например



Скорость реакции равна

$$r = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3. \quad (4.12)$$

Порядок реакции по данному реагенту n не равен стехиометрическому коэффициенту и связан с молекулярностью стадий.

Порядок реакции равен сумме $n_1; n_2; n_3; n_4$ и определяется опытным путем, он может быть целым, дробным, отрицательным и равным нулю.

Закон действующих масс (сформировал Гульдберг Вааге 1867г.): скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции [4].

Принцип независимости протекания реакции

Если в системе имеется несколько элементарных реакций (стадий), то каждая из них протекает по тем же законам и с той же скоростью, как и в отсутствии других реакций при тех же концентрациях и температуре [4]. Принцип независимости протекания реакции справедлив для открытых и закрытых систем.

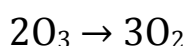
Следствие: если в системе протекает несколько элементарных реакций или стадий одной сложной реакции с участием одного и того же вещества, то изменение концентрации последнего равно алгебраической сумме скоростей каждой стадии, умноженных на стехиометрический коэффициент этого вещества в данной стадии

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \sum_1^S v_{is} \cdot r_s, \quad (4.13)$$

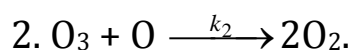
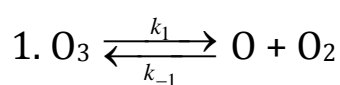
где S – номер стадии; i – номер вещества, участвующего в S – стадии.

Это уравнение и закон действующих масс позволяют записать для сложной химической реакции, включающей S – стадии, систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение каждого реагента и промежуточных соединений с течением времени [4].

Пример: реакция разложения озона:



протекает в закрытой системе и включает следующие стадии



Изменение концентрации каждого реагента:

$$\frac{dc_{O_3}}{d\tau} = r_{-1} - r_1 - r_2 = k_{-1} \cdot c_O \cdot c_{O_2} - k_1 c_{O_3} - k_2 c_O \cdot c_{O_3}, \quad (4.14)$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = r_1 - r_{-1} + 2r_2 = k_1 c_{O_3} - k_{-1} c_O c_{O_2} + 2k_2 c_{O_3} \cdot c_O, \quad (4.15)$$

$$\frac{dc_O}{d\tau} = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1 \cdot c_{O_3} - k_{-1} \cdot c_O \cdot c_{O_2} - k_2 c_{O_3} \cdot c_O. \quad (4.16)$$

$S = 1, 2$ $v_{0_3,1} = v_{0_3,2} = -1$ $v_{0_3,-1} = +1$ $v_{0_2,1} = +1$ $v_{0_2,1(-1)} = -1$ $v_{0_2,2} = +2$ $v_{0,1} = +1$ $v_{0,-1} = -1$	<p>Для сложных реакции в закрытой системе можно говорить о скорости образования или расходования реагентов или о скорости отдельных стадий.</p> <p>При стационарном режиме $\frac{dc_i}{d\tau} = 0$, так как промежуточный продукт не вводится и не выводится из реактора, из условия $\frac{dc_0}{d\tau} = 0$, следует уравнение (4.17) $r_i - r_{-1} = r_2$, то есть при стационарном режиме скорости всех стадий химические реакции равны друг другу. Подставляем уравнение (4.17) в уравнения (4.14 – 4.16), получаем:</p>
--	---

$$r_{O_2} = r_1 - r_{-1} + 2r_2 = 3r_2 \text{ и } r_{O_3} = -2r_2.$$

Так как $r = \frac{r_i}{v_i}$, имеем:

$$r = r_2 = k_2 \cdot c_{O_3} \cdot c_O, \quad (4.18)$$

$$k \cdot c_{O_3} = k_{-1} \cdot c_O \cdot c_{O_2} + k_2 \cdot c_{O_3} \cdot c_O, \quad (4.19)$$

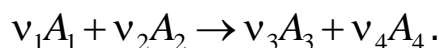
$$c_O = \frac{k_1 \cdot c_{O_3}}{k_{-1} \cdot c_{O_2} + k_2 \cdot c_{O_3}}, \quad (4.20)$$

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_{O_3}}{k_{-1} \cdot c_{O_2} + k_2 \cdot c_{O_3}}. \quad (4.21)$$

Для стационарного процесса общая скорость процесса равна скорости отдельных стадий.

4.3. Кинетика химических реакций в закрытой системе

Рассмотрим реакцию протекающую в закрытой системе



Изменение количеств каждого реагента связаны между собой стехиометрическими соотношениями [5]:

$$v_1^{-1} dn_1 = v_2^{-1} dn_2 = v_3^{-1} dn_3 = v_4^{-1} dn_4 = d\xi, \quad (4.22)$$

где dn_i – изменение количества i -го реагента (моль); $d\xi$ – величина пробега реакции.

Тогда скорость образования или расходования данного вещества:

$$r_i = \frac{dn_i}{V d\tau}, \quad (4.23)$$

где V – объем реакционного пространства.

Между скоростями образования и расходования реагентов существует соотношение, аналогичное (4.22):

$$v_1^{-1} \frac{dn_1}{Vd\tau} = v_2^{-1} \frac{dn_2}{Vd\tau} = v_3^{-1} \frac{dn_3}{Vd\tau} = v_4^{-1} \frac{dn_4}{Vd\tau} = \frac{d\xi}{Vd\tau}. \quad (4.24)$$

Отсюда следует, что величина

$$v_i^{-1} \frac{dn_i}{Vd\tau} = \frac{d\xi}{Vd\tau} \quad (4.25)$$

не зависит от выбора реагента и является характеристикой скорости реакции в целом

$$r = v_i^{-1} \frac{dn_i}{Vd\tau}, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (4.26)$$

Тогда скорость образования или расходования i -го компонента равна

$$r_i = V_i \cdot r. \quad (4.27)$$

Скорость реакции всегда положительна; тогда для исходных веществ $\frac{dn_i}{d\tau} < 0$ следовательно $v_i^{-1} < 0$, а для продуктов реакции

$\frac{dn_i}{d\tau} > 0$ следовательно $v_i^{-1} > 0$.

Для гетерогенной реакции

$$r = v_i^{-1} \frac{dn_i}{Sd\tau}, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (4.28)$$

где S – площадь поверхности раздела фаз.

Если в закрытой системе протекание гомогенной реакции не сопровождается изменением реакционного объема, то $dn_i/V = dc_i$, тогда при $V = \text{const}$ скорость образования или расходования i -го компонента равна

$$r_i = \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (4.29)$$

а скорость химической реакции определяется по формуле

$$r = v_i^{-1} \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (4.30)$$

где c_i – концентрация i -го реагента.

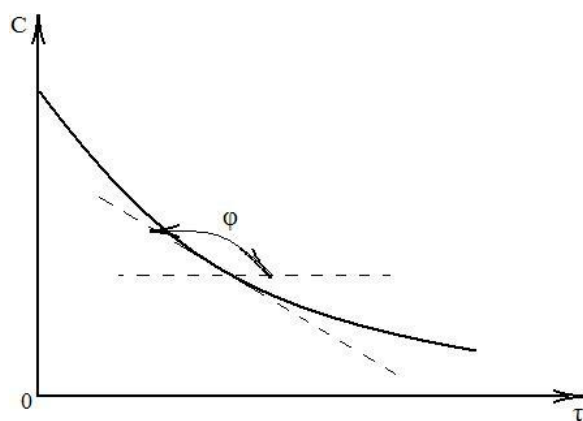


Рис. 4.1. Зависимость $c_i = f(\tau)$

Для экспериментального определения скорости гомогенной реакции, протекающей в закрытой системе, необходимо:

1. Определить концентрацию i -го реагента c_i в различные моменты времени путем отбора проб из реакционного, объема и их анализа;

2. Экспериментальную зависимость $c_i = f(\tau)$ представить в виде какого-либо полинома, например $c_i = c_{0,i} + a\tau + b\tau^2$,

где $c_{0,i}$ – начальная концентрация вещества (моль/м³); a ; b – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов.

3. Дифференцированием этой зависимости определить первые производные $dc_i/d\tau$ и по уравнению (4.30) рассчитать скорость реакции [5].

4. Графическая зависимость $c_i = f(\tau)$ есть кинетическая кривая (рис 4.1).. Тангенс угла наклона касательной равен

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{dc_i}{d\tau}.$$

4.4. Кинетика реакций в открытых системах

В открытых системах реакции проводят в реакторах непрерывного действия. Исходные вещества непрерывно подаются в реактор, а продукты реакции выводятся из него.

Существуют две модели реакторов: идеального смешения и идеального вытеснения.

4.4.1. Кинетика реакции в реакторе идеального смешения

Рассмотрим молекулярную одностороннюю реакцию, протекающую в жидкой фазе (рис. 4.2) [5].

Жидкая фаза интенсивно перемешивается и концентрация реагента A и продуктов реакции во всех точках реакционного пространства одинакова.

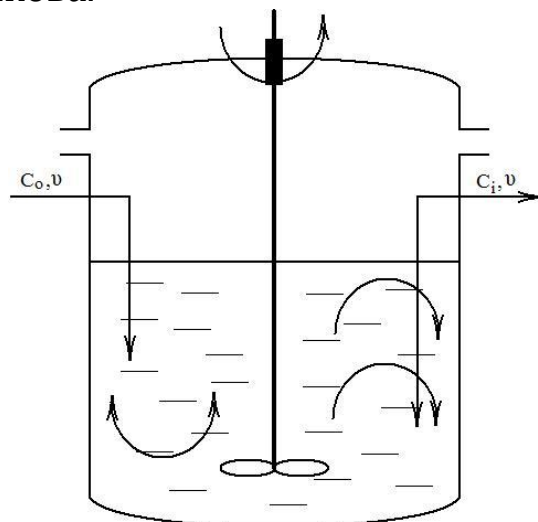


Рис. 4.2.Схема реактора идеального смешения

Изменение количества реагента A за единицу времени $dn_A/d\tau$ равно скорости подачи вещества A : $c_{0,A} \cdot v$ (моль/с) за вычетом скорости вывода вещества A из реактора $- c_A \cdot v$ и скорости превращения его в продукты реакции $- r_A \cdot V$ (моль/с).

$$\frac{dn_A}{d\tau} = v \cdot c_{0,A} - v \cdot c_A - r_A \cdot V, \quad (4.31)$$

где v – объемная скорость подачи реакционной смеси.

$$r_A = \frac{v}{V} (c_{0,A} - c_A) - \frac{dc_A}{d\tau}. \quad (4.33)$$

По этому уравнению необходимо в каждый момент времени вычислять $\frac{dc_A}{d\tau}$. Но можно использовать свойство процессов выходить на стационарный режим, при котором скорость подачи вещества A равна сумме скоростей его вывода из реактора и химического превращения.

$$v \cdot c_{0,A} = v \cdot c_A + r_A \cdot V. \quad (4.34)$$

При этом $dc_A/d\tau = 0$ и концентрация реагента A и продуктов его превращения будет постоянной.

В этом случае

$$r_A = \frac{v}{V} (c_{0,A} - c_{A,ст}), \quad (4.35)$$

где $c_{A,ст}$ – концентрация A , отвечающая стационарному режиму протекания химической реакции. Тогда скорость реакции рассчитывают по уравнению

$$r = \frac{r_A}{V_A}. \quad (4.36)$$

Зависимость концентрации вещества A_1 в реакторе от времени выражается уравнением

$$c_A = \frac{c_{0,A} \cdot v}{v + kV} \left[1 - e^{-\frac{v+kV}{V}\tau} \right]. \quad (4.37)$$

Из уравнения следует, что концентрация вещества A в реакционном пространстве постепенно нарастает и при $\tau \rightarrow \infty$ достигает постоянного значения $c_1^{ст}$:

$$c_{A,cm} = \frac{v \cdot c_{0,A}}{v + kV}. \quad (4.38)$$

Стационарное состояние может быть достигнуто достаточно быстро: если $k = 1 \text{ с}^{-1}$, $V = 1 \text{ м}^3$ и $v = 0,1 \text{ м}^3/\text{с}$, то при $\tau = 10 \text{ с}$ равенство (4.38) выполняется с высокой точностью.

Уравнение (4.38) позволяет рассчитать скорость подачи реакционной смеси для достижения на выходе из реактора определенной концентрации исходного вещества.

Например: $C_{1,cm} = 0,1c_{0,1}$; подставим $k = 1 \text{ с}^{-1}$ и $V = 1 \text{ м}^3$ в (4.38), получим $v = 0,11 \text{ м}^3/\text{с}$, а производительность реактора $v (c_{0,1} - c_{1,ст}) = 0,099 \text{ моль/с}$.

В промышленности для более полного превращения исходного реагента используют каскад реакторов. На выходе из третьего реактора концентрация исходного вещества будет составлять 0,001 от первоначальной.

При протекании мономолекулярной двусторонней реакции после установления стационарного режима получим

$$\left[\frac{c_2}{c_1} \right]_{cm} = \frac{k_A}{k_A + \frac{v}{V}}. \quad (4.39)$$

Из уравнения (4.39) следует, что отношение стационарных концентраций продукта и исходного вещества не зависит от времени, и не равно константе равновесия

$$K_C = \frac{c_2}{c_1} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (4.40)$$

Следовательно, в открытой системе, несмотря на протекание в ней химической реакции, постоянство отношения концентраций

реагентов может поддерживаться сколько угодно долго на любом уровне (важно для функционирования живых организмов). В закрытой системе это возможно только в состоянии равновесия [5].

4.4.2. Кинетика реакции в реакторе идеального вытеснения

Рассмотрим реакцию $A_1 \rightarrow A_2$, протекающую в реакторе идеального вытеснения, в жидкой фазе без изменения реакционного объема ($V = \text{const}$). Схема реактора представлена на рис.4.3.

Перемешивание вдоль реактора отсутствует, то есть некоторый элемент объема Sdl движется как поршень в цилиндре. При установлении стационарного режима концентрация реагента A будет изменяться от $c_{0,A}$ при $l = 0$ до $c_{L,A}$ в конце реактора [5].

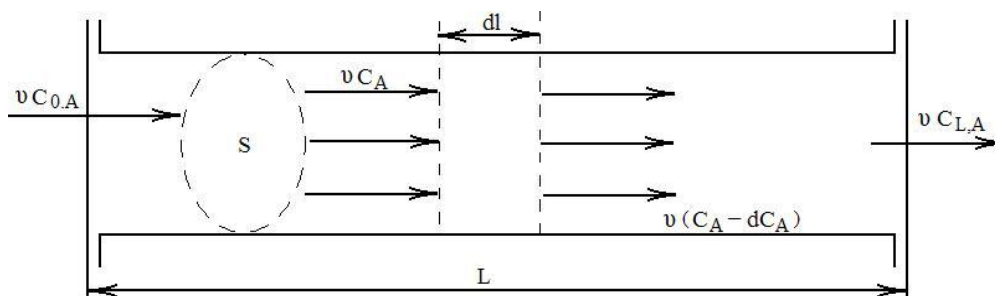


Рис. 4.3.Схема реактора идеального вытеснения.

За один промежуток времени в сечение в элементарный объем Sdl входит vc_A молей вещества A , а выходит $v(c_A - dc_A)$ молей вещества A , где v – объемная скорость движения реакционной смеси ($\text{м}^3/\text{с}$). Так как режим стационарный, уменьшение количества вещества A в элементе объема происходит только за счет протекания реакции. Следовательно,

$$vc_A - v(c_A - dc_A) = r_A Sdl. \quad (4.41)$$

Отсюда:

$$r_A = \frac{v}{S} \cdot \frac{dc_A}{dl}. \quad (4.42)$$

Измеряя концентрацию вещества A по длине реактора и рассчитав $\frac{dc_A}{dl}$ можно рассчитать скорость превращения вещества A и скорость реакции

$$r = v_A^{-1} \frac{v}{S} \cdot \frac{dc_A}{dl}. \quad (4.43)$$

Скорость уменьшается по длине реактора из-за снижения концентрации A . Изменение концентрации реагента вдоль реактора:

$$\ln \frac{c_{0,A}}{c_{L,A}} = \frac{kSl}{v} \quad (4.44)$$

или

$$C_{L,A} = C_{0,A} \cdot e^{-\frac{hSl}{v}}, \quad (4.45)$$

так как $Sl = V$ – объем реактора

$$C_{L,A} = C_{0,A} \cdot e^{-kV/v}. \quad (4.46)$$

Уравнение позволяет рассчитать, например, скорость подачи реагента при заданной концентрации его на выходе из аппарата.

Например: $k = 1 \text{ с}^{-1}$; $V = 1 \text{ м}^3$; $c_{0,1} = 1 \text{ моль/м}^3$; $c_{L,1} = 0,1 c_{0,1}$, тогда $v = 0,43 \text{ м}^3/\text{с}$.

Реактор идеального вытеснения более эффективен чем реактор идеального смешения, так как при одинаковой степени превращения скорость подачи реагента в него выше примерно в четыре раза [5].

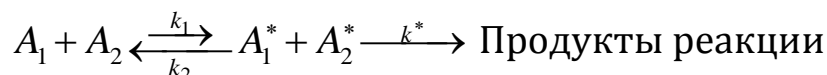
4.5. Теория элементарного акта химического взаимодействия

Элементарный химический акт есть единичный акт превращения частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов) исходных веществ в частицы продуктов реакции. Вследствие изменения расстояний между ядрами и перераспределения электронной плотности в системе, химические связи в молекулах исходных веществ разрываются и возникают новые химические связи. Если химическое взаимодействие протекает в растворителе, изменяются сольватные оболочки частиц, участвующих в элементарном химическом акте [4].

Для разрыва или дестабилизации «старых» связей в исходных молекулах требуется значительное увеличение внутренней энергии реагирующих частиц, которое происходит за счет кинетической энергии. При столкновении молекул их $E_{\text{кинет}}$ перераспределяется по внутренним степеням свободы движения. Почти одновременно происходит образование новых связей, сопровождающееся выделением энергии. Эта энергия частично компенсирует затраты энергии по разрыву старых связей. Следовательно, элементарный акт есть непрерывный процесс взаимного превращения кинетической энергии молекул во внутреннюю энергию движения ядер и электронов [4]. При завершении образования молекул их внутренняя энергия уменьшается и переходит в кинетическую энергию поступательного движения.

Для совершения элементарного акта, реагирующие молекулы должны преодолеть некоторый энергетический барьер, высота которого определяется природой реагирующих веществ. При этом молекулы исходных веществ должны иметь избыточную энергию.

Впервые идею образования «активных» молекул высказал С. Аррениус. Он принял положение о том, что реакция протекает по схеме двухстадийного последовательного процесса [4].



где $A_{1,2}^*$ – активное состояние молекул.

Процесс активизации молекул протекает с высокими скоростями в прямом и обратном направлении. Скорость второй стадии реакции невелика. $c_1; c_2 \gg c_1^*; c_2^*$

Если рассматривать систему как идеальную; на стадии активации установится равновесие, которое определяется константой равновесия K_C^* и тогда

$$K_C^* = c_1^* \cdot c_2^* / (c_1 \cdot c_2) = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (4.47)$$

Скорость второй стадии можно выразить как скорость бимолекулярной реакции:

$$r = k^* \cdot c_1^* \cdot c_2^*. \quad (4.48)$$

Аррениус предположил, что K^* не зависит от T . Из уравнений (4.47 и 4.48) следует, что

$$r = k^* \cdot K_C^* \cdot c_1 \cdot c_2. \quad (4.49)$$

Сравнивая уравнения (4.49) и (4.47), находим, что

$$k = k^* \cdot K_C^* \quad (4.50)$$

или

$$\ln\left(\frac{k}{k^*}\right) = \ln K_C^*. \quad (4.51)$$

Дифференцируя уравнение (4.51) с учетом уравнения изобары, получим уравнение Аррениуса в дифференциальной форме

$$\left[\frac{d \ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta v^*}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT} \right], \quad (4.52)$$

где ΔU^* – энергия процесса активации.

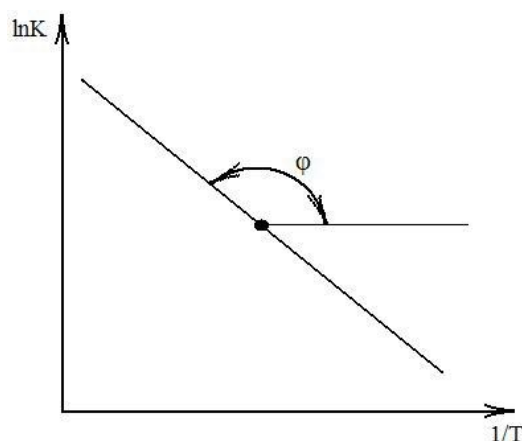


Рис.4.4.Зависимость константы скорости реакции от температуры

Принимая E_a независимую от T , интегрируя уравнение (4.52), получим уравнение Аррениуса в форме:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.53)$$

При этом E_a отождествляется с энергией процесса активации ΔU^* .

Постоянные A и E_a определяются опытным путем по температурной зависимости константы скорости реакции. Для этого уравнение (4.53) записывают в линейной форме и строят график $\ln k = -\frac{1}{T}$. Зависимость имеет прямолинейный характер (рис. 4.4)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4.53)$$

При этом $\operatorname{tg}\varphi = -\frac{E_a}{R}$, откуда $E_a = -R\operatorname{tg}\varphi$.

Для элементарных реакций (в ходе которых преодолевается только один энергетический барьер) A и E_a мало изменяются от температуры. Для сложных реакций A и E_a меняются в очень широких пределах, в зависимости от химической природы реагентов и среды, и могут изменяться в зависимости от температуры. Одна из задач теории элементарного химического акта – выяснение физического смысла постоянных в уравнении Аррениуса и обоснование методов их расчета [4].

5. КАТАЛИЗ

Катализ – процесс ускорения реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами, которые вступают в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, но не входят в состав продуктов реакции. Катализаторы бывают гомогенные и гетерогенные [5]. Гомогенный катализатор и реагирующие вещества образуют единую фазу, в которой протекает реакция (ферменты, энзимы). Гетерогенные катализаторы, как правило, твердые вещества, а реагирующие вещества – жидкие или газообразные. Реакции идут на границе раздела фаз.

Специфичность катализаторов обусловлена специфичностью химических связей между катализатором и реагентом. Группу атомов катализатора, образующую химическую связь, называют каталитическим или активным центром [5].

Специфичность катализатора определяется составом, строением и структурой его активных центров.

При гомогенном катализе каждая молекула катализатора является активным центром.

Число циклов, совершающихся за один промежуток времени на одном активном центре, называется числом оборотов катализатора и является мерой каталитической активности.

Для гомогенных катализаторов число оборотов n_k

$$n_k = \frac{r}{c_k} \text{ (с}^{-1}\text{)}, \quad (5.1)$$

где c_k – молекулярная концентрация.

Для ферментов $n_k = 10^2 - 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Для гетерогенного катализа активность есть скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора, так как природа и число активных центров на поверхности обычно не известны.

Селективность – свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из нескольких возможных направлений [5]. Зависит от условия проведения и степени завершенности реакции. Наибольшей селективностью (95 – 100 %) обладают ферменты.

Интегральная селективность – доля реагента, превратившегося в целевой продукт.

Дифференциальная селективность – отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям.

Промоторы – вещества повышающие активность катализаторов.

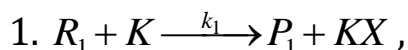
Ингибиторы – вещества вызывающие замедление реакции. Ингибиторы вступают в химическое взаимодействие с реагентом или промежуточными веществами с образованием устойчивых соединений.

Каталитические яды – вещества, способные снижать или полностью прекращать действие катализаторов.

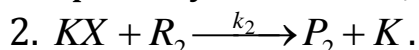
5.1. Особенности кинетики каталитических реакций

Большинство каталитических реакций протекают по двум схемам:

I. Катализатор является переносчиком атомов, атомных групп или электронов от молекулы одного реагента R_1 к молекуле другого R_2 .



где KX – промежуточное соединение; P_1 – один продукт реакции.



При стационарном состоянии скорость получения промежуточного вещества равна нулю

$$r_{KX} = \frac{dc_{KX}}{dt} = k_1 \cdot c_{R_1} \cdot c_K - k_2 \cdot c_{R_2} \cdot c_{KX} = 0. \quad (5.2)$$

Общая концентрация катализатора в системе c_K^0 остается постоянной и складывается из концентрации связанного катализатора c_{KX} и концентрации катализатора в свободном виде c_K

$$c_K^0 = c_{KX} + c_K. \quad (5.3)$$

Из уравнения (5.2) получаем

$$k_1 \cdot c_{R_1} (c_K^0 - c_{KX}) = k_2 \cdot c_{R_2} \cdot c_{KX}, \quad (5.4)$$

$$c_{KX} = \frac{k_1 \cdot c_{R_1} \cdot c_K^0}{k_1 \cdot c_{R_1} + k_2 \cdot c_{R_2}}. \quad (5.5)$$

Скорость реакции равна скорости образования продукта P

$$r = r_P = k_2 \cdot c_{R_2} \cdot c_{KX} \quad (5.6)$$

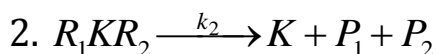
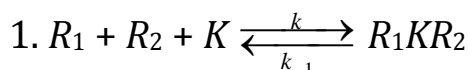
$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_{R_1} \cdot c_{R_2} \cdot c_K^0}{k_1 \cdot c_{R_1} + k_2 \cdot c_{R_2}}. \quad (5.7)$$

Если $k_2 \gg k_1$, то есть первая стадия является лимитирующей $k_1 \cdot C_{R_1} + k_2 \cdot C_{R_2} \gg k_2 \cdot C_{R_2}$ и уравнение (5.7) примет вид [5]

$$r = r_p = k_1 \cdot c_{R_1} \cdot c_K^0 \quad (5.8)$$

Эта модель кинетического уравнения встречается в окислительно-восстановительных реакциях.

II. Обратимое образование промежуточного соединения активного центра катализатора с молекулами обоих реагентов (R_1 и R_2), которое распадается на продукты и свободный активный центр K , вступающий в новый цикл последовательных превращений



Рассмотрим одностороннюю мономолекулярную реакцию, протекающую по схеме (II) в закрытой системе при $V = \text{const}$ $R \rightarrow P$.

Согласно закону действующих масс кинетика реакции будет описываться тремя кинетическими уравнениями [5] :

$$\begin{aligned} \frac{dc_R}{d\tau} &= -k_1 \cdot c_R \cdot c_K + k_{-1}c_{KR}, \\ \frac{dc_{KR}}{d\tau} &= -k_1 \cdot c_R \cdot c_K - k_{-1}c_{KR} - k_2c_{KR}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_2c_{KR}.$$

Уравнение баланса по катализатору

$$c_K^0 = c_K + c_{KR}, \quad (5.10)$$

где c_K^0 – общая концентрация катализатора в системе; c_K и c_{KR} – концентрация свободного и связанного с реагентом катализатора.

Примем, что с некоторого момента времени установится стационарный режим протекания реакции: $\frac{dc_{KR}}{d\tau} = 0$, тогда

$$k_1 \cdot c_R \cdot c_K - k_{-1} \cdot c_{KR} - k_2 \cdot c_{KR} = 0. \quad (5.11)$$

С учетом уравнения (5.10) имеем

$$k_1 \cdot c_R \cdot c_K^0 - k_1 \cdot c_R \cdot c_{KR} - k_{-1} \cdot c_{KR} - k_2 \cdot c_{KR} = 0. \quad (5.12)$$

Откуда получаем

$$c_{KR} = \frac{k_1 \cdot c_R \cdot c_K^0}{k_1 \cdot c_R + k_{-1} + k_2}. \quad (5.13)$$

Подставив уравнение (5.13) в уравнение (5.9) или (5.11) получаем

$$r = -\frac{dc_R}{d\tau} = \frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_1 \cdot c_R}{k_1 \cdot c_R + k_{-1} + k_2} \cdot c_K^0 \quad (5.14)$$

или

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_R / (k_{-1} + k_2)}{1 + k_1 \cdot c_R / (k_{-1} + k_2)} \cdot c_K^0. \quad (5.15)$$

Из уравнения (5.15) следует:

1. Скорость реакции пропорциональна общей концентрации катализатора в системе.

2. Скорость реакции имеет сложную зависимость от концентрации реагента. При низкой концентрации реагента скорость реакции пропорциональна концентрации реагента и описывается уравнением первого порядка. При этом вторым слагаемым в знаменателе можно пренебречь, тогда

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot c_R \cdot c_K^0 \quad (5.16)$$

$$r = k_{\text{эф}} \cdot c_K^0, \quad (5.17)$$

где $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot c_R. \quad (5.18)$$

При высоких концентрациях скорость реакции достигает максимума и не зависит от c_R :

$$r = r_{\text{max}} = k_2 \cdot c_K^0. \quad (5.19)$$

То есть, порядок по реагенту равен нулю.

Порядок реакции в зависимости от концентрации реагента изменяется от 1 до 0.

Если $k_2 \leq k_1$, то в первой стадии устанавливается равновесие, а вторая является лимитирующей, тогда:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \cdot c_K^0 = K_1 \cdot k_2 \cdot c_K^0, \quad (5.20)$$

K_1 – константа равновесия первой стадии.

А уравнение (5.15) примет вид

$$r = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot c_R}{1 + k_1 \cdot c_R} \cdot c_K^0. \quad (5.21)$$

Уравнение (5.21) описывает гомогенные и гетерогенные каталитические реакции в линейном виде

$$\frac{r}{c_R} + K_1 r - k_2 \cdot K_1 \cdot c_K^0 = 0. \quad (5.22)$$

Если известна концентрация катализатора, по графику находят K_1 и k_2 (рис. 5.1) [5].

По этой схеме проходят ферментативные реакции.

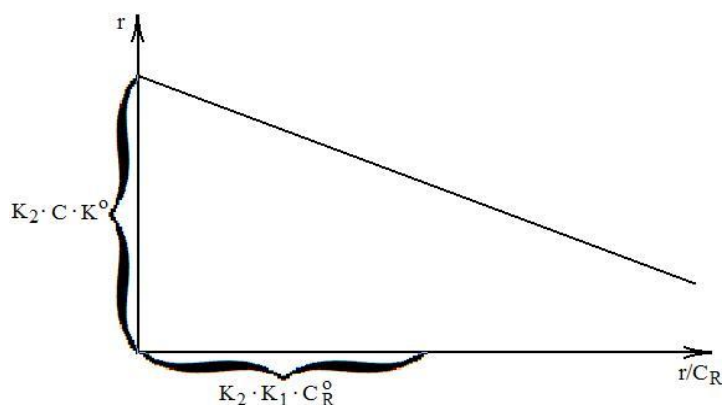


Рис.5.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагента

Гомогенно-каталитические реакции можно разделить на два типа: кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции. Ферменты ускоряют реакции указанных типов.

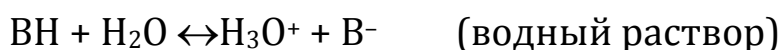
5.1.1. Кислотно-основной катализ

Позиция Лоури: кислота – вещество, способное отдавать протон. Основание – вещество, способное протон присоединять. Они связаны следующим соотношением



Свойство кислот отдавать протон характеризуется константой равновесия реакции, которая называется константой кислотности.

Для гидроксония – иона она условно принята равной 55,5 (H_3O^+). При этом константы кислотности всех остальных кислот равны их термодинамическим константам диссоциации, то есть константам равновесия реакций:



S – молекула растворителя, акцептор протона.

SH^+ – аммоний ион ($C_2H_5OH_2^+$)

Позиция Льюиса:

Кислота – акцептор неподеленной пары электронов. Основание – донор электронной пары при образовании соединения с донорно-акцепторной связью:

Кислоты Льюиса (апротонные кислоты) – AlBr_3 ; AlCl_3 ; FeCl_3 и т.д.

Реакционную способность веществ, участвующих в бимолекулярных гетеролитических реакциях характеризуют электрофильность и нуклеофильность.

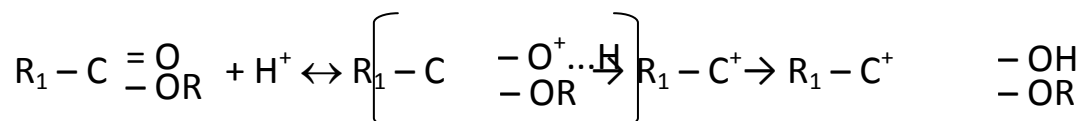
Электрофил – частица, выступающая в качестве акцептора.

Нуклеофил – донор пары электронов.

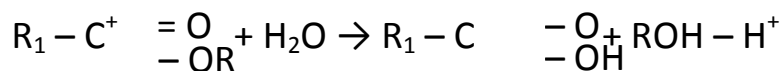
Роль кислот и оснований, как катализаторов, заключается в том, что они образуют с реагентом промежуточное соединение за счет донорно-акцепторного взаимодействия [5]. При этом в молекуле промежуточного соединения возникают реакционные центры с повышенной и пониженной электрической плотностью, которые взаимодействуют с электрофильными или нуклеофильными молекулами второго реагента.

Классификация каталитических реакций кислотно-основного типа.

1. Специфический, кислотный катализ (реакции, катализируемые только ионами водорода – ионом гидроксония или лиония). Например, гидролиз сложных эфиров в присутствии минеральных кислот.

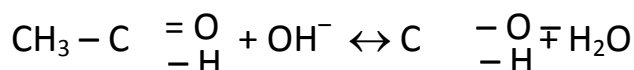


Последний, обладая высокой электрофильностью, способен реагировать с водой, являющейся слабым нуклеофилом [5]:



В результате нескольких последовательных стадий получается спирт, кислота и протон, который вновь вступает в реакцию.

1. Специфический основной катализ (реакции, катализируемые ионами гидроксила). Например альдольная конденсация в присутствии -OH ионов.



2. Общий кислотно-основной катализ. Например, реакции алкилирования ароматического кольца ускоряется AlCl_3 в среде неполярного растворителя.

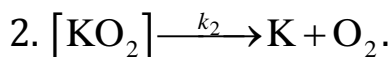
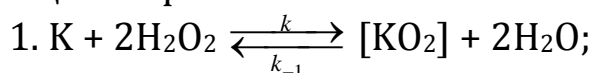
3. Электрофильно-нуклеофильный катализ (реакции, катализируемые акцепторами или донорами электронных пар). Например, гидролиз сложного эфира в присутствии имидазола [5].

5.1.2. Окислительно-восстановительный катализ

Используют катализаторы, ускоряющие процесс переноса электрона от одного реагента к другому – комплексные ионы переходных Me (Cu; Fe; Co; Mo).

Реакции: разложение пероксида водорода и гидропероксидов органических соединений, гидрирование и карбоксилирование, окисление органических соединений молекулярным кислородом.

Механизм реакции разложения H_2O_2 можно представить следующим образом:



В первой стадии устанавливается равновесие, вторая стадия – лимитирующая.

Автокатализ – ускорение реакции под действием продукта превращения [5].

Пример: окисление сложных эфиров в отсутствие в реакционной смеси кислоты; окисление щавелевой кислоты перманганатом.

Механизм реакции:



Скорость реакции определяется первой лимитирующей стадией, поэтому:

$$r = \frac{dx}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_1 (c_A^0 - x)(c_B^0 + x), \quad (5.23)$$

где x – количество прореагировавшего вещества A к моменту времени τ

Зависимость скорости и концентрации продукта автокаталитической реакции представлены на рисунке 5.2 и 5.3.

В точке максимума $\frac{dr}{dx} = 0$.

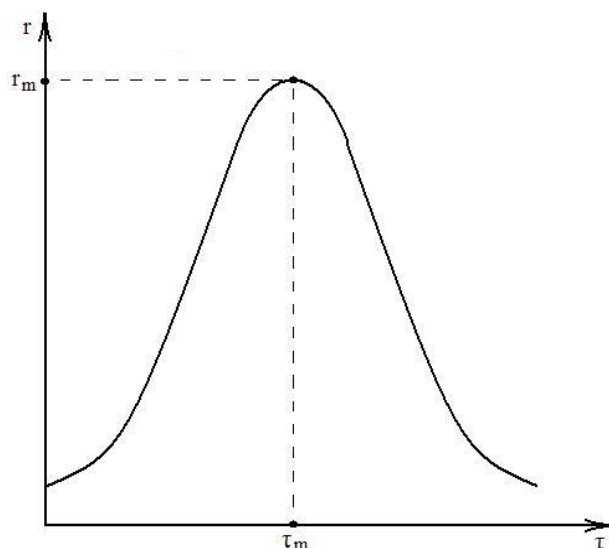


Рис.5.2. Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени

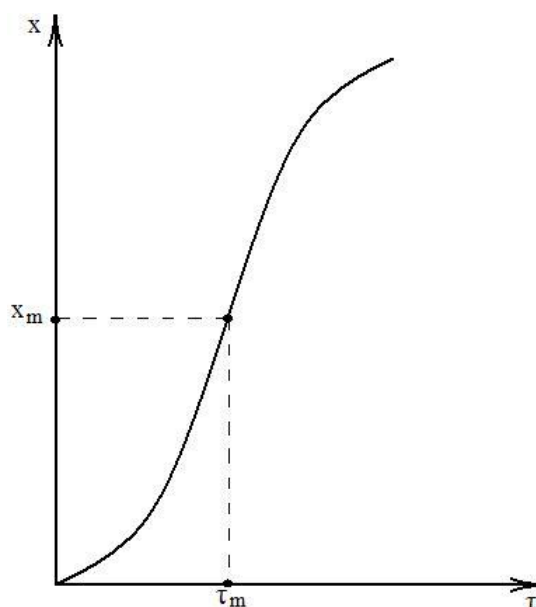


Рис. 5.3. Зависимость концентрации продукта реакции от времени

Если некоторые стадии сложной каталитической реакции являются автокаталитическими, или ингибируются продуктами реакции, то в реакционной системе может происходить периодическое изменение концентраций промежуточных веществ и скорости реакции – периодические или осциллирующие реакции.

5.2. Гетерогенный катализ

5.2.1. Структура поверхности гетерогенных катализаторов

Гетерогенные катализаторы – твердые тела. Реакция протекает на поверхности раздела фаз (твердое тело – газ, твердое

тело – жидкость). Скорость реакции пропорциональна площади поверхности. При расчетах используют удельную поверхность катализатора.

Удельная поверхность – поверхность единицы массы катализатора:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{m_k} \left(\frac{i^2}{\bar{a}} \right). \quad (5.24)$$

Твердые катализаторы имеют хорошо развитую пористую структуру (промышленные катализаторы имеют внутреннюю поверхность пор 5 – 500 м²/г, внешняя поверхность 0,01 – 1 м²/г).

На поверхности катализаторов находятся активные центры – элементы кристаллической решетки или функциональные группы атомов. Катализаторы ___кислотно-основного типа: твердые минеральные кислоты (Н₃Р₀₄); смешанные оксиды (Al₂O₃, SiO₂, МоО₃); природные и синтетические минералы (цеолиты). Они катализируют реакции гидролиза, гидратации, изомеризации, полимеризации. На их поверхности имеются несколько типов активных центров:

1) группы – ОН – доноры протона – кислотные центры Бренстеда (рис. 5.4, а);

2) атомы Al – акцепторы пары электронов – кислотные центры Льюиса (рис. 5.4, б);

3) депротонированные группы –O– – основные активные центры (рис. 5.4, в) [4].

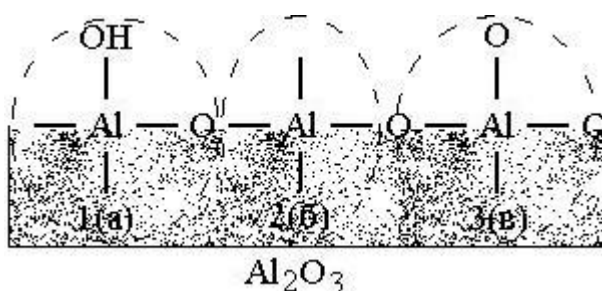


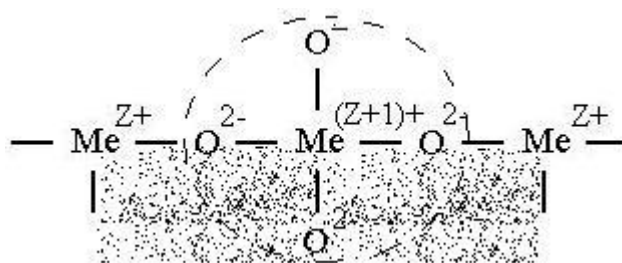
Рис. 5.4. Активные центры твердых катализаторов

Оксиды переходных металлов используют для реакций окисления – восстановления и дегидрирования. Особенности этих катализаторов:

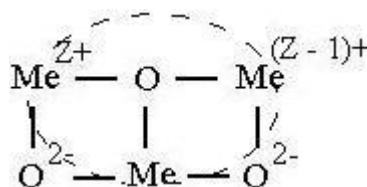
1. ион металла достаточно легко переходит из одного состояния окисления в другое;

2. они имеют или избыток или недостаток кислорода в объеме и на поверхности.

Избыточные ионы O^{2-} достраивают кристаллическую решетку с образованием катионных вакансий. Катионы вблизи переходят в высшее состояние окисления (рис.5.5.,а). При недостатке O^{2-} образуются анионные вакансии – ионы металла вблизи находятся в низшем окислительном состоянии (рис.5.5.,б).



а) избыток кислорода



б) недостаток кислорода

Рис.5.5. Активные центры оксидов переходных металлов

Катализаторы металлы Pt; Pd; Ni катализируют реакции гидрирования; Pt; Ag – окисления или разложения органических и неорганических веществ. Каталитическая активность обусловлена наличием «свободных» $d - AO$ поверхностных атомов, которые образуют химическую связь с молекулами реагентов.

Одна молекула реагента может образовывать связь с одной, двумя и более атомами поверхности. Все шероховатости и неровности на поверхности металла могут выступать в качестве активных центров. Для увеличения доли поверхностных атомов катализатора его наносят на поверхность пористых веществ – носителей (уголь, силикагель, Al_2O_3). Часто между ними возникает химическое взаимодействие, приводящее к образованию более активных центров [4].

5.2.2. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций на равнодоступной поверхности

Любая гетерогенно – каталитическая реакция, протекающая в присутствии твердого катализатора, включает ряд стадий:

1. массоперенос исходных веществ путем диффузии из объема газовой или жидкой фазы к внешней поверхности гранулы катализатора;
2. массоперенос путем диффузии по порам гранулы к внутренней поверхности катализатора;
3. адсорбцию реагентов на поверхности катализатора;
4. химический акт на поверхности с участием одной или нескольких хемосорбированных частиц;
5. десорбцию продуктов реакции и их обратный массоперенос в объём.

Если массоперенос не лимитирует процесс, то вся поверхность внутри гранул катализатора находится в одинаковых концентрационных условиях. В этом случае каталитическая реакция протекает на равнодоступной поверхности. Скорость реакции равна количеству вещества, реагирующего на единицу поверхности катализатора за единицу времени и зависит от степени заполнения поверхности молекулами реагента.

$$r = \frac{dn_i}{Sd\tau} \quad (5.25)$$

Адсорбция – процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз. Поверхность, на которой происходит адсорбция, называется адсорбентом, а адсорбирующееся вещество – адсорбатом [4].

Различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция обусловлена слабыми силами межмолекулярного взаимодействия и не может привести к катализу, так как не происходит обмена электронами между адсорбентом и адсорбатом. Она может предшествовать хемосорбции и поэтому являться стадией каталитического процесса.

При хемосорбции между молекулами адсорбата и поверхностью твердого тела возникает химическая связь. Образующиеся при этом химические соединения обладают высокой реакционной способностью и участвуют в последующих стадиях каталитического процесса.

В отличие от гомогенного катализа на поверхности гетерогенных катализаторов имеется несколько типов активных центров, поэтому образуются различные продукты реакции (низкая селективность, но более широкий спектр действия).

Процесс обратный адсорбции – десорбция. Зависимость $a = f(p)$ или $a = f(c)$ изотерма адсорбции.

Скорость адсорбции

$$r_a = k_a p_a (1 - \theta_A). \quad (5.26)$$

Скорость десорбции

$$r_d = k_d \theta_A, \quad (5.27)$$

где a_∞ – общее число активных центров;

$\theta = \frac{a}{a_\infty}$ – доля занятых мест;

$(1 - \theta)$ – доля свободных мест;

P_A – давление адсорбата.

Уравнения (5.26) и (5.27) справедливы для мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$, протекающей на поверхности катализатора.

Для бимолекулярной реакции: $A + B = C + D$ имеются две возможности:

1. Молекулы A и B реагируют между собой в адсорбированном состоянии:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B. \quad (5.28)$$

2. Адсорбированные молекулы A реагируют с молекулами B из газовой фазы

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \tilde{p}_B. \quad (5.29)$$

Так как обычно гетерогенно каталитические реакции протекают в стационарном режиме, то сумма скоростей стадий образования и расходования промежуточных веществ равна нулю [5].

$$\sum v_{i,s} \cdot r_s = 0, \quad (5.30)$$

где $v_{i,s}$ – стехиометрический коэффициент i -го вещества в S – стадии.

5.2.3. Макрокинетика гетерогенно – каталитических процессов

В промышленных реакторах на скорость каталитических реакций влияет перенос вещества и теплоты. Раздел кинетики, изучающий это влияние, называется макрокинетикой.

Реакторы бывают проточные и непроточные. В проточных реакторах катализатор находится в неподвижном слое, через который проходит жидкий или газообразный реагент. В непроточных реакторах проводят жидкофазные реакции при активном перемешивании. Катализатором является суспензия. Для адсорбции и реакции реагенты должны продиффундировать к внешней поверхности гранул катализатора – внешняя диффузия, а затем по порам гранул, к внутренней поверхности катализатора – внутренняя диффузия.

Внешняя диффузия

Вокруг гранулы катализатора, омываемой потоком реагента, образуется ламинарный слой (рис.5.6), толщина которого δ зависит от скорости движения жидкой или газообразной фазы вдоль твердой поверхности. Массоперенос через этот слой осуществляется за счет диффузии. Скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации и величине поверхности:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (5.31)$$

где D – коэффициент диффузии.

Скорость внешней диффузии

$$\omega_{\text{вн}} = k_{\text{вн}}(c - c_{\delta}), \quad (5.32)$$

где $k_{\text{вн}}$ – константа массообмена между внешней поверхностью и объемом газовой или жидкой фазы;

c – концентрация реагента в объеме газовой фазы;

c_{δ} – концентрация реагента у внешней поверхности катализатора.

Константа внешнего массообмена увеличивается с уменьшением размера гранул катализатора и толщины диффузионного слоя δ .

Скорость внешней диффузии зависит от скорости протекания газа через слой катализатора или интенсивности перемешивания суспензии катализатора в жидкой фазе.

Если внешняя диффузия – лимитирующая стадия каталитического процесса, то: $c_{\delta} = 0$, а градиент концентрации достигает максимального значения, то [5]

$$\omega_{\text{вн}} = k_{\text{вн}} \cdot c. \quad (5.33)$$

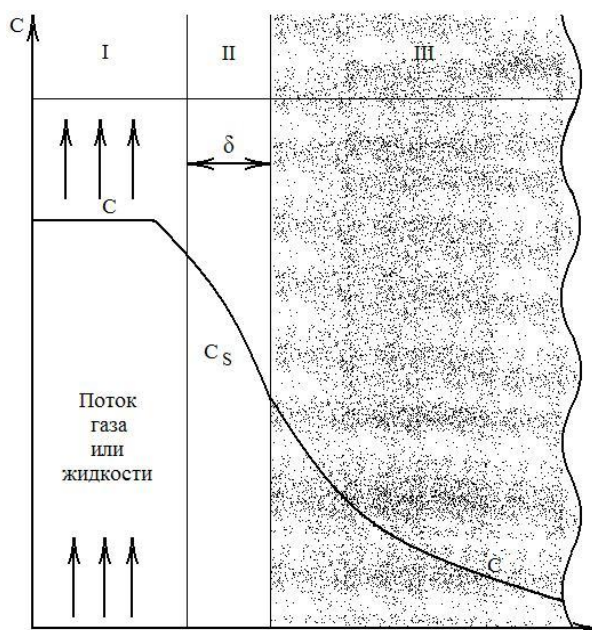


Рис. 5.6. Распределение концентрации реагента у внешней поверхности и внутри пористой гранулы катализатора: I – газовая или жидкая фаза; II – диффузионный слой у внешней поверхности гранулы; III – пористая гранула

Внутренняя диффузия

Так как концентрация реагента уменьшается от внешней поверхности к центру гранулы катализатора, скорость реакции снижается в центральной части катализатора. Степень использования внутренних слоев гранулы катализатора характеризуется степенью использования поверхности:

$$\eta = \frac{\omega_H}{\omega_S},$$

где $\omega_S = \frac{r}{V_K}$.

Если $k_S \eta \leq k_{вн}$, то $c \leq c_\delta$ и на скорость процесса влияние оказывает внутренняя диффузия, тогда

$$\omega_H = \omega_S = k_S \cdot \eta \cdot c, \quad (5.35)$$

где $k_S = \frac{k}{V_k}$.

Каталитическая реакция протекает во внутридиффузионной области и характеризуется:

1. увеличением скорости реакции с уменьшением размера гранул катализатора. Она не зависит от скорости потока реагента или интенсивного перемешивания жидкой фазы;

2. изменением порядка реакции при увеличении размера гранул катализатора, если $n > 1$;

3. зависимостью скорости реакции от пористости, радиуса гранул и степени извилистости пор катализатора.

Если $\eta = 1$, то лимитирующей стадией процесса является химическая реакция на поверхности и реакция протекает в кинетической области. Её скорость не зависит от интенсивности перемешивания реакционной смеси, скорости потока газа через слой катализатора, размера гранул катализатора и его пористости [5]

$$\omega = k_s \cdot c. \quad (5.36)$$

ТЕСТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Тема 1. Основы химической термодинамики

Вопрос №1

При изохорном процессе вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее:

1. энтальпии
2. внутренней энергии
3. энтропии
4. объема

Вопрос №2

При исследовании зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры используют уравнение:

1. $Q_p = Q_v + \Delta nRT$
2. $d(\Delta_r H^0) = \Delta C_p dT$
3. $\Delta_{tr} H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^{0(A(r))} - \Delta_f H_{298}^{0(A(ж))}$
4. $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \int_{298}^T \Delta C_p dT$

Вопрос №3

Аналитическое выражение второго начала термодинамики:

1. $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$
2. $dS \leq \frac{\delta Q}{T}$
3. $dS = \frac{\delta Q}{T}$
4. $S_{(0)} = 0$

Вопрос № 4

Изменение энтропии является критерием направленности и равновесия:

1. в изолированной системе
2. в закрытой системе
3. в открытой системе
4. в гетерогенной системе

Вопрос № 5

О направленности самопроизвольного процесса и равновесии в закрытых системах судят по величине:

1. полной работы
2. полезной работы
3. работы сил внешнего давления

4. увеличения внутренней энергии

Вопрос № 6

Внутренняя энергия является термодинамической функцией при независимых переменных:

1. энтропии и давлении
2. энтропии и объеме
3. объеме и температуре
4. давлении и температуре

Вопрос № 7

Энтальпия является термодинамической функцией при независимых переменных:

1. энтропии и давлении
2. давлении и температуре
3. энтропии и объеме
4. объеме и температуре

Вопрос № 8

Изохорно-изотермический потенциал является термодинамической функцией при независимых переменных:

1. энтропии и объеме
2. давлении и температуре
3. объеме и температуре
4. энтропии и давлении

Вопрос № 9

Изобарно-изотермический потенциал является термодинамической функцией при независимых переменных:

1. давлении и температуре
2. объеме и температуре
3. энтропии и давлении
4. энтропии и объеме

Вопрос № 10

Химический потенциал чистого компонента (индивидуального вещества) всегда больше, чем химический потенциал этого вещества в смеси с другими на величину:

1. $\ln \frac{P_{i,0}}{P_i}$

2. $RT \ln \frac{P_{i,0}}{P_i}$

3. RT

4. $\frac{P_{i,0}}{P_i}$

Вопрос № 11

При достижении равновесия в закрытых однокомпонентных системах термодинамические потенциалы становятся:

1. максимальными
2. минимальными
3. равными 0
4. переменными

Вопрос № 12

В многокомпонентных системах критерием направленности процесса и состояния равновесия служит:

1. изобарно-изотермический потенциал
2. сумма химических потенциалов
3. изохорно-изотермический потенциал
4. изобарно-изоэнтروпийный потенциал

Вопрос № 13

Уравнение..... позволяет вычислить изменение энергии Гиббса, а также предсказать направление протекания реакции при заданных условиях, если известны относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешивания и стандартная константа равновесия:

1. изотермы реакции
2. изобары реакции
3. изохоры реакции
4. стандартного сродства

Вопрос № 14

$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$; Это уравнение:

1. изобары реакции
2. изохоры реакции
3. изотермы реакции
4. стандартного сродства

Вопрос № 15

Для правильных кристаллов теплоемкость каждого из компонентов системы при 0 Кельвина стремится к 0:

1. первый постулат Планка
2. второй постулат Планка
3. третий закон термодинамики
4. постулат Нернста

Вопрос № 16

Энтропия любого индивидуального бездефектного кристаллического вещества при абсолютном 0 равна 0:

1. первый постулат Планка
2. второй постулат Планка
3. третий закон термодинамики
4. постулат Нернста

Вопрос №17

Термодинамические свойства идеальных газов и газовых смесей.....от сил межмолекулярного взаимодействия

1. зависят
2. не зависят
3. являются производными
4. являются функцией

Тема 2. Термодинамические свойства растворов

Вопрос № 1

Изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в некотором количестве чистого растворителя есть:

1. дифференциальная теплота растворения
2. интегральная теплота растворения
3. интегральная теплота разведения
4. дифференциальная теплота разведения

Вопрос № 2

Если к бесконечно большому количеству раствора добавить 1 моль чистого растворителя, то тепловой эффект:

1. интегральная теплота разведения
2. дифференциальная теплота разведения
3. интегральная теплота растворения
4. дифференциальная теплота растворения

Вопрос № 3

Закон Рауля для растворов электролитов выражается формулой:

$$1. \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B$$

$$2. \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = iN_B$$

$$3. \frac{p_A^0 + p_A}{p_A^0} = iN_B$$

$$4. \frac{p_A^0 + p_A}{p_A^0} = N_B$$

Вопрос № 4

Положительное отклонение от закона Рауля у реальных растворов вызвано:

1. уменьшением размера частиц
2. увеличением размера частиц
3. увеличением температуры
4. уменьшением температуры

Вопрос № 5

Температура замерзания раствора температуры замерзания чистого растворителя:

1. выше
2. ниже
3. не зависит от
4. равна

Вопрос № 6

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot \dots$$

1. m
2. R
3. T
4. M

Вопрос № 7

Эбулиоскопическая постоянная E и криоскопическая постоянная K зависят:

1. от природы растворителя

2. от природы растворенного
3. от природы раствора
4. от степени диссоциации

Тема 3. Фазовые равновесия

Вопрос №1

В гетерогенных системах при $T=\text{const}$, $P=\text{const}$ фазовое равновесие характеризуется равенствомкаждого компонента во всех фазах:

1. внутренней энергии
2. химических потенциалов
3. энтальпии
4. энтропии

Вопрос № 2

Переход какого-либо компонента из одной фазы в другую будет осуществляться при условии:

1. $\mu_i^I > \mu_i^{II}$
2. $\mu_i^I < \mu_i^{II}$
3. $\mu_i^I = \mu_i^{II}$
4. $\mu_i^I \geq \mu_i^{II}$

Вопрос № 3

Закон равновесия фаз выражается уравнением:

1. $C = K - \Phi - 2$
2. $C = K + \Phi - 2$
3. $C = K - \Phi + 2$
4. $C = K + \Phi + 2$

Вопрос № 4

В инвариантных системах число степеней свободы (ν) равно:

1. 1
2. 2
3. 0
4. 3

Вопрос № 5

Для однокомпонентной системы, на равновесие которой из внешних факторов оказывают влияние только p и T , правило фаз Гиббса выражается уравнением:

1. $C = 2 - \Phi$
2. $C = 3 - \Phi$
3. $C = 4 - \Phi$

4. $C = 1 - \Phi$

Вопрос № 6

Зависимость температуры фазового перехода кристалл \leftrightarrow пар от внешнего давления в однокомпонентной системе характеризует

уравнение: $\frac{dT}{dp} = \frac{T_s \Delta V}{\dots\dots\dots}$

1. ΔmH
2. ΔvH
3. ΔsH
4. ΔrH

Вопрос № 7

Для двухкомпонентной системы, на равновесие которой из внешних факторов оказывают влияние только p и T , правило фаз Гиббса выражается уравнением $C = \dots - \Phi$:

1. 3
2. 4
3. 2
4. 1

Вопрос № 8

Эвтектическая точка характеризует расплава, который находится в равновесии одновременно с кристаллами компонента А и В:

1. температуру
2. состав
3. концентрацию
4. давление

Вопрос № 9

Твердый раствор по сравнению с жидким расплавом, находящимся с ним в равновесии, богаче тем компонентом, прибавление которого к расплаву приводит к начала кристаллизации твердого раствора:

1. повышению температуры
2. понижению температуры
3. увеличению концентрации
4. уменьшению концентрации

Вопрос № 10

Под критической температурой растворения понимают температуру, при которой двух равновесных жидких фаз одинаковы:

1. концентрации
2. составы
3. энтальпии
4. давления

Вопрос № 11

Пар по сравнению с жидким раствором, из которого он получен, при равновесии богаче тем компонентом, прибавление которого к раствору приводит к ...:

1. повышению температуры кипения
2. понижению температуры кипения
3. повышению давления пара над раствором
4. 2 и 3 вместе

Вопрос № 12

Процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя, практически не смешивающегося с первым, называется:

1. ректификация
2. экстракция
3. перегонка
4. возгонка

Вопрос № 13

Состав водного раствора, насыщенный при данной температуре по отношению к двум солям называется:

1. эвтектика
2. эвтоника
3. изоморфная смесь
4. нода

Вопрос № 14

При изменении внешнего давления у азеотропных растворов изменяется:

1. состав раствора
2. температура кипения
3. состав и температура кипения
4. температура плавления

Тема 4. Химическая кинетика и катализ химических реакций

Вопрос № 1

В открытых системах изменение количества вещества происходит за счет:

1. обмена веществом
2. химической реакции
3. 1) и 2) вместе
4. обмена энергией

Вопрос № 2

В закрытых системах изменение количества вещества происходит за счет:

1. обмена веществом
2. химической реакции
3. 1) и 2) вместе
4. обмена энергией

Вопрос № 3

$$r = v_i^{-1} \frac{dn_i}{Vdt}$$

Это уравнение химической кинетики для:

1. открытых систем
2. закрытых систем
3. 1) и 2) вместе
4. изолированных систем

Вопрос № 4

Химические реакции в системах проводят в реакторах непрерывного действия:

1. открытых
2. закрытых
3. 1) и 2) вместе
4. изолированных

Вопрос № 5

Уравнение $r = \frac{r_A}{\nu_A}$ описывает кинетику химической реакции в:

1. реакторе идеального смешения
2. реакторе идеального вытеснения
3. 1) и 2) вместе
4. закрытых системах

Вопрос № 6

Математическое выражение закона действующих масс

$$r = k c_1^{v_1} c_2^{v_2} \text{ для}$$

1. двусторонних реакций
2. односторонних реакций
3. сложных реакций
4. стационарного режима

Вопрос № 7

Вещества, повышающие активность катализаторов, называются:

1. ингибиторы
2. промоторы
3. каталитические яды
4. нуклеофилы

Вопрос № 8

Число циклов, совершающихся за единицу времени на одном активном центре, называетсякатализатора:

1. активностью
2. числом оборотов
3. специфичностью
4. селективностью

Вопрос № 9

Ферментативный катализ протекает по схеме:

1. $R_1 + K \rightarrow P_1 + KX$
 $KX + R_2 \rightarrow P_2 + K$
2. $P_1 + P_2 + K \leftrightarrow R_1KR_2$
 $R_1KR_2 \rightarrow P_1 + P_2 + K$
3. $A + B \xrightarrow{K_1} X$
 $X + D \rightarrow B + E$

Вопрос № 10

Гомогенно-каталитические реакции бывают:

- а. кислотно-основного типа
- б. окислительно-восстановительного типа

Ферменты ускоряют реакции:

1. а
2. б
3. а и б
4. не ускоряют

Ответы к тестовым материалам

№ вопроса	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
№ ответа	2	1	2	1	2	2	2	1	1	2	2	1	3	1	2
№ вопроса	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
№ ответа	3	2	1	1	1	3	2	2	2	2	1	2	1	1	2
№ вопроса	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
№ ответа	1	3	3	2	3	2	2	1	2	4	2	2	3	2	1
№ вопроса	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
№ ответа	2	3	1	4	1	3	2	2	1	1	2	2	2	2	3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельфман М.И. Практикум по физической химии: Учебное пособие / Под ред. М. И. Гельфмана.- СПб.: Издательство «Лань», 2004.- 256 с.: ил.- (Учебник для вузов. Специальная литература).
2. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник для вузов/Под ред. А.Г. Стромберга.6.изд., стереотип. – М.: Высш.школа, 2006. -527 с.
3. Волкова О.В. Термодинамика химических реакций: Учеб.-метод. пособие./ Волкова О.В., Никишова Н.И. – СПб.: Университет ИТМО, 2015. – 44 с.
4. Киреев В.А. Курс физической химии/В.А. Киреев.-3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. -776 с.
5. Краснов К.С. Физическая химия. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Гордеев., в 2-х томах: М.: Высшая школа, 2001. – Т.1 – 512 с; Т.2 – 319 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин/Под. ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.-9-е изд.- СПб.: Специальная литература,1999.-232 с.

Критченков Андрей Сергеевич
Волкова Ольга Владимировна

Краткий курс физической химии

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., 49