

Оглавление

ВСТУПЛЕНИЕ	6
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	8
РАЗДЕЛ 1 ВВЕДЕНИЕ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	9
1.1 Предмет, разделы и методы физической химии	9
1.2 Основные понятия и определения химической термодинамики	10
1.3 Формы обмена энергией: теплота и работа	16
1.4 Первый закон термодинамики. Теплоёмкость	18
1.5 Расчёт теплоты и работы в основных термодинамических процессах	21
РАЗДЕЛ 2 ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ	24
2.1 Тепловые эффекты химических реакций.....	24
2.2 Закон Гесса	25
2.3 Термохимические расчёты.....	29
2.4 Зависимость теплового эффекта реакции от температуры	32
РАЗДЕЛ 3 ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	37
3.1 Содержание второго закона термодинамики	37
3.2 Изменение энтропии в основных	39
термодинамических процессах.....	39
3.3 Статистическое толкование второго закона термодинамики	42
3.4. Зависимость энтропии химической реакции от температуры	46
РАЗДЕЛ 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.....	49
4.1 Термодинамические потенциалы	49
4.2 Условия равновесия системы	52
4.3 Уравнения Гиббса – Гельмгольца	54
4.4 Понятие о третьем законе термодинамики.....	56
РАЗДЕЛ 5 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	60
5.1 Понятие о химическом потенциале.....	60
5.2 Константа химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции	62
5.3 Влияние внешних условий на химическое равновесие.....	65
5.4 Химическое равновесие в гетерогенных системах	69
РАЗДЕЛ 6 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	71
6.1 Фазовые переходы первого и второго рода.....	71
6.2 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	72
6.3 Термодинамическое условие фазового	76
равновесия. Правило фаз.....	76
РАЗДЕЛ 7 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНО- И ДВУХ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	82

7.1 Фазовое равновесие в однокомпонентных	82
системах. Диаграмма состояния воды	82
7.2 Двухкомпонентные системы. Понятие	86
о физико-химическом анализе.....	86
7.3 Диаграммы состояния простейших.....	88
двухкомпонентных систем.....	88
РАЗДЕЛ 8. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ	99
8.1 Закон Рауля и отклонения от него	99
8.2. Диаграммы состояния. Перегонка жидкостей	105
8.3 Криоскопия и эбулиоскопия	110
8.4. Растворимость газов в жидкостях	112
РАЗДЕЛ № 9 ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА	115
9.1 Понятие об энергии активации химической реакции.....	115
9.2 Основные понятия и определения химической кинетики.....	117
9.3 Кинетическая классификация гомогенных химических реакций ...	121
9.4 Способы определения порядка реакции	129
РАЗДЕЛ 10 ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ.	
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ	133
10.1 Кинетика обратимых реакций первого порядка	133
10.2 Кинетика параллельных реакций первого порядка	136
10.3 Кинетика последовательных реакций первого порядка	138
10.4 Элементы кинетики цепных реакций.....	140
10.5 Понятие о фотохимических и радиационно-химических реакциях	145
10.6 Влияние температуры на скорость химических реакций.....	147
РАЗДЕЛ 11 АДсорбция НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	153
11.1 Понятие об адсорбции.....	153
11.2 Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра...	157
11.3 Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ	160
11.4 Энергетические параметры адсорбции на однородной	
поверхности.....	162
11.5 Взаимодействие частиц в адсорбционном слое и классификация	
изотерм адсорбции.....	163
РАЗДЕЛ 12 КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ	167
12.1 Гетерогенные процессы: общие представления.....	167
12.2 Понятие о диффузии. Законы диффузии	169
12.3 Кинетика гетерогенных реакций при стационарной линейной	
диффузии	170
12.4 Кинетика реакций при нестационарной линейной диффузии	174
12.5 Представление о топахимических реакциях	176
12.6 Катализ.....	180
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	185

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.....	186
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	186
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2.....	192
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ВОДЫ	192
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3.....	197
ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНВЕРСИИ ТРОСТНИКОВОГО САХАРА	197
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4.....	203
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЙОДИД–ИОНОВ	
ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(3+)	203
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5.....	209
ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА	209
РАССЧЁТНАЯ ЧАСТЬ	215
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	242
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	243

ВСТУПЛЕНИЕ

Физическая химия – наука, которая изучает и устанавливает закономерности протекания химических процессов. Основное её задание – определение направления химических процессов, характера их протекания во времени и установление конечных результатов в разных условиях их проведения.

Установленные ею законы позволяют проводить количественные расчёты, описывающие те или иные стороны протекания химических реакций. Изучение теоретического материала, безусловно, полезно для современного инженера, работающего как в области разработок электронной техники и материалов для неё, так и в области конструирования и эксплуатации химического и нефтехимического оборудования.

Физическая химия – достаточно объёмная дисциплина, изучение разделов которой требует продолжительного времени. Имеющиеся учебные планы позволяют изучать лишь некоторые её разделы. Структура курса для разных специальностей не одинакова и, кроме лекционных занятий, может включать лабораторные и практические занятия.

Лабораторный практикум по физической химии является важнейшей частью комплексного изучения этой фундаментальной химической дисциплины. Основной его составляющей является возможность на собственном опыте проверить действительность теоретически обоснованных законов и правил, установить область их применения. Кроме того, работа в лабораторном практикуме способствует формированию навыков научной деятельности.

Выполнение каждой лабораторной работы представляет собой своеобразное научное исследование (на уровне, доступном студенту) с постановкой задачи, её теоретическим обоснованием и экспериментальной проверкой.

Обработка экспериментальных результатов должна обязательно проводиться современными математическими мето-

дами с использованием вычислительной техники. Важно понять основы используемых методов обработки экспериментальных данных, вникнуть в их смысл, попытаться сделать обобщения и использовать приобретённые навыки при работе в других лабораторных практикумах.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с общими правилами техники безопасности. Каждую лабораторную работу можно начинать только тогда, когда все её этапы понятны и не вызывают сомнений, последовательность действий очевидна, все реактивы и оборудование подготовлены.

При выполнении расчётных заданий студентам необходимо пользоваться имеющимися теоретическими разработками, методическими указаниями к решению, которые имеются в каждой задаче, и современными средствами электронной техники. Так, необходимые для решения задания графики необходимо строить с помощью компьютера, выводя на плоскость графика уравнение построенной кривой. Поощряется полное решение задачи на ЭВМ, однако при этом должен быть отображён ход решения.

Следует быть внимательным при проведении расчётов: правильно выбирать данные из таблиц, следить за тем, чтобы в одной формуле не содержались данные с разными размерностями, грамотно проводить округления полученных результатов до оптимального количества знаков.

Комплексный подход к изучению физической химии очень важен для формирования мировоззрения современного инженера.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РАЗДЕЛ 1 ВВЕДЕНИЕ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Вопросы

- 1.1 Предмет, разделы и методы физической химии
- 1.2 Основные понятия и определения химической термодинамики
- 1.3 Формы обмена энергией: теплота и работа
- 1.4 Первый закон термодинамики. Теплоёмкость
- 1.5 Расчёт теплоты и работы в основных термодинамических процессах

1.1 Предмет, разделы и методы физической химии

Химические реакции связаны с разнообразными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или выделением теплоты, поглощением или излучением света, электрическими явлениями, изменением объёма и др. В химических реакциях связаны физические и химические явления, изучение этой взаимосвязи - основная задача физической химии. Главное внимание в физической химии уделяется исследованию законов протекания химических процессов, состоянию химического равновесия, изучению строения и свойств молекул, что позволяет решать основную задачу физической химии - предсказание хода химического процесса и его конечного результата. Это даёт возможность управлять химическим процессом, т.е. обеспечить наиболее быстрое и полное проведение реакции. Такие важнейшие производственные процессы, как синтез и окисление аммиака, получение серной кислоты, производство этанола из природного газа, крекинг нефти, получение чугуна в доменных печах, производство металлов, полупроводниковых и композиционных материалов и многие другие, всецело основаны на результатах физико-химического исследования реакций, лежащих в основе этих процессов.

Наиболее важными разделами физической химии являются: химическая термодинамика и химическая кинетика. Каждый раздел имеет свою внутреннюю структуру и часто рассматривается обособленно. Например, в химической термодинамике выделяют подразделы, такие как основные законы, термохимия, учение о растворах, химическое и фазовое равновесие и др. В качестве самостоятельной науки от физической химии отделилась коллоидная химия и электрохимия.

В настоящее время физическая химия - самостоятельная дисциплина со своими методами исследования и является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин. Она основывается на применении методов квантовой химии, термодинамики и химической кинетики.

1.2 Основные понятия и определения химической термодинамики.

Термодинамика исторически возникла как учение о тепловых машинах. В дальнейшем, когда выяснилось, что её основные положения имеют принципиальное значение, термодинамика сформировалась в самостоятельную фундаментальную научную дисциплину, которая изучает взаимные превращения теплоты, работы и различных видов энергии. Термодинамика основывается на экспериментально установленных законах - началах термодинамики.

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Применение термодинамических методов для исследования химических реакций в настоящее время даёт возможность установить, какие из реакций в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении и концентрациях могут протекать самопроизвольно (т.е. без затраты работы извне), каков предел самопроизвольного их протекания и как следует изменить эти условия, чтобы процесс мог совершаться в нужном

направлении в требуемой степени. На основе термодинамических методов можно определить также максимальное количество работы, которая может быть получена от системы, или минимальное количество работы, которое необходимо затратить извне для осуществления процесса. Вместе с тем термодинамические методы дают возможность определить тепловые эффекты различных процессов. Всё это имеет большое значение и для теоретического исследования, и для решения задач прикладного характера.

Одним из основных понятий химической термодинамики является понятие термодинамической системы. **Системой** называется тело или группа тел, находящихся в энергетическом взаимодействии, и мысленно или физически отделённых от окружающих их тел. Тела, окружающие термодинамическую систему, называются внешней или окружающей средой.

Системы классифицируют на изолированные, закрытые и открытые. **Изолированная** система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. **Закрытая** система обменивается с окружающей средой только энергией, но не веществом. **Открытая** система обменивается с окружающей средой и веществом и энергией.

Гомогенной системой называется система, внутри которой нет поверхностей, отделяющих одни части системы от других (смеси газов).

Гетерогенной системой называется система, состоящая из двух или нескольких частей, различных по физическим свойствам или по химическому составу и разграниченных поверхностями раздела (лёд и вода, жидкость и её пар, две смешивающиеся жидкости).

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая одинаковый состав, физические и химические свойства, отделённая от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изме-

нение её свойств. Фазы бывают твёрдые, жидкие и газообразные.

Компонентом термодинамической системы называют всякое индивидуальное вещество, входящее в систему, которое из неё можно выделить и которое может существовать в свободном виде.

Состояние термодинамической системы может быть определено совокупностью её физических и химических свойств. Все величины, характеризующие какое-либо свойство рассматриваемой системы, называются термодинамическими параметрами. Состояние термодинамической системы, состоящей из чистого вещества, и находящейся в равновесии, однозначно определяется параметрами P , V , T . Связь между этими параметрами в отсутствии силовых полей в общем виде выражается уравнением $f(P, V, T) = 0$. Это уравнение называется **уравнением состояния**. Для определения состояния термодинамической системы при отсутствии какого-либо воздействия со стороны окружающей среды достаточно задать два параметра. Третий параметр может быть найден из уравнения состояния. Задаваемые параметры называются независимыми параметрами.

Наиболее простым уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона):

$$PV = nRT. \quad (1.1)$$

Здесь P - давление, T - температура, V - молярный объём, n - число молей идеального газа, R - универсальная газовая постоянная. Рассчитаем R . В соответствии с законом Авогадро 1 моль любого газа при $T = 273 \text{ К}$ и $P = 101325 \text{ Па}$ занимает объём $V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

$$R = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{101325 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Универсальная газовая постоянная по физическому смыслу есть работа, которую совершает один моль газа при нагревании его на один градус при постоянном давлении.

В реальном газе при увеличении его плотности, значительном повышении давления и понижении температуры параметры газа изменяются более сложным образом. Наиболее простым и качественно правильно отражающим отличие реального газа от идеального является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT. \quad (1.2)$$

В отличие от уравнения Менделеева - Клайперона в этом уравнении учитывается межмолекулярное взаимодействие a/V^2 и суммарный объём молекул b .

Наиболее теоретически обоснованным уравнением состояния реального газа является уравнение с вириальными (силовыми) коэффициентами

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots), \quad (1.3)$$

где B, C, D, \dots - вириальные коэффициенты, обусловленные соответственно парными (B), тройными (C), четверными (D) и т.д. соударениями молекул и являющиеся для данного реального газа функциями лишь одной температуры.

Термодинамическая система при определённых внешних условиях может прийти в состояние, которое характеризуется постоянством её параметров во времени. Такое состояние системы называется **состоянием равновесия**. Состояние системы, в котором отсутствует равновесие, называется неравновесным.

Изменение состояния термодинамической системы, связанное с изменением её параметров, называется термодинамическим **процессом**. Процесс изменения состояния систе-

мы может быть равновесным и неравновесным. Равновесным называется процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы. Во всех частях такой системы давление, температура, удельный объём и другие физические свойства одинаковы. Процесс, в котором система проходит через неравновесные состояния, называется неравновесным процессом (рис.1.1).

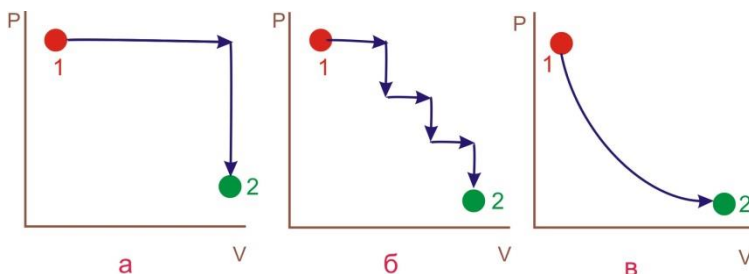


Рисунок 1.1 – Схемы изотермических процессов расширения газа: а, б – неравновесные; в – равновесный

Термодинамические процессы бывают обратимыми и необратимыми. Обратимым является равновесный процесс, если при проведении его в обратном направлении система приходит в начальное состояние и во внешней среде при этом не происходит никаких изменений. Процессы, которые не удовлетворяют этому условию, являются необратимыми. К их числу, следовательно, относятся все неравновесные процессы, а также равновесные процессы, допускающие обратимость, но с изменением окружающей среды.

В термодинамике различают четыре типа процессов в зависимости от условий их протекания:

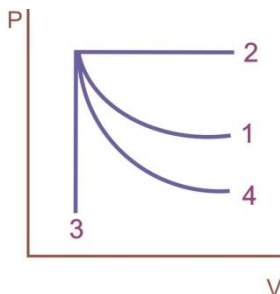


Рисунок 1.2 – Графики основных термодинамических процессов: 1 – изотермический ($T=\text{const}$); 2 – изобарический ($P=\text{const}$); 3 – изохорический ($V=\text{const}$); 4 – адиабатический ($\Delta Q = 0$)

В химической термодинамике важное значение имеют изобарно-термический ($P, T=\text{const}$) и изохорно-изотермический ($V, T=\text{const}$) процессы.

Важнейшей характеристикой термодинамической системы является её внутренняя энергия U , представляющая сумму энергий поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, потенциальной энергии сил взаимодействия между молекулами, энергии внутримолекулярной, внутриатомной, внутриядерной и других видов энергий, однако в понятие внутренней энергии не включается кинетическая и потенциальная энергии системы, как целого.

Внутренняя энергия является **функцией состояния системы**. Это означает, что её изменение не зависит от пути проведения процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы, т.е.

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

Другая термодинамическая функция, которая также является функцией состояния системы и имеет большое значение, это энтальпия H , связанная с внутренней энергией соотношением $H = U + PV$.

Следует сразу же заметить, что абсолютная величина внутренней энергии и энтальпии систем не может быть найдена, но для применения химической термодинамики к изучению химических явлений важно знать только их изменения при переходе системы из одного состояния в другое. Очевидно, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Учитывая уравнение Менделеева-Клайперона $PV = nRT$, при $T = \text{const}$ получаем $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$.

1.3 Формы обмена энергией: теплота и работа

В химической термодинамике рассматриваются два основных способа обмена энергией между системой и окружающей средой: обмен энергией в виде тепла и обмен энергией в виде работы. Первый способ обмена энергией осуществляется при непосредственном контакте тел, имеющих различную температуру, при этом энергия передаётся от тел с большей температурой к телам с меньшей температурой.

Энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел, и не связанная с переносом вещества, называется **теплотой** процесса. В термодинамике принято энергию, полученную системой в форме теплоты, называть подведённой теплотой и считать положительной, а отданную - называть отведённой и считать отрицательной.

Второй способ обмена энергией обусловлен наличием силовых полей или внешнего давления, при этом обмене термодинамическое тело должно передвигаться в силовом поле или под действием внешнего давления изменять свой объём. Такой способ обмена энергией называется передачей энергии в виде работы, а энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная непосредственно с переносом тепла от одного тела к другому, называется **работой** процесса. Работу принято

считать положительной, если она совершается системой над окружающей средой, и отрицательной, если её совершает окружающая среда над системой.

Работа определяется как произведение пути, пройденного системой под действием какой-то силы, на эту силу. Представим себе цилиндр с подвижным поршнем площадью S (рис. 1.3). Поршень нагружен и создаёт давление P . Очевидно, что сила, действующая на поршень, будет равна PS . Если поршень переместился на элементарное расстояние dh , то при этом совершается элементарная работа $\delta A = PSdh$. Но $S \cdot dh = dV$, следовательно $\delta A = PdV$.

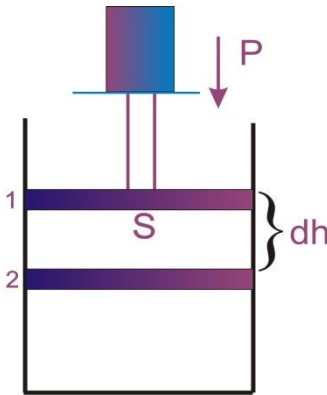


Рисунок 1.3 – Работа сил расширения

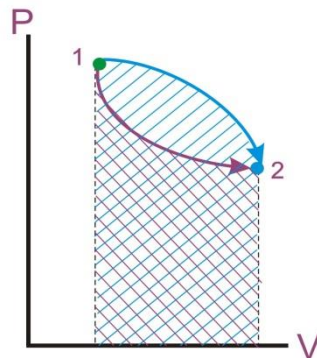


Рисунок 1.4 – Графическое представление работы

Конечная работа определяется интегрированием этого уравнения:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1.4)$$

где V_1 и V_2 - объёмы, соответствующие начальному и конечному состояниям.

На диаграмме $P-V$ работа характеризуется площадью, расположенной под кривой процесса (рис.1.4). Из рисунка ви-

дно, что работа не является функцией состояния системы, т.к. зависит от пути процесса. То же самое можно сказать и о теплоте. Таким образом, элементарная теплота δQ и элементарная работа δA не представляют собой полных дифференциалов параметров состояния и являются лишь бесконечно малыми количествами теплоты и работы. В химической термодинамике теплоту и работу принято выражать в Дж/моль.

1.4 Первый закон термодинамики. Теплоёмкость

Первый закон термодинамики представляет собой постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества. Существует несколько формулировок первого закона термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой. Первый закон термодинамики непосредственно связан с законом сохранения энергии: в любой изолированной системе запас энергий остаётся постоянным. Отсюда следует закон эквивалентности различных форм энергии: разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

Первый закон термодинамики можно выразить и в такой форме: вечный двигатель первого рода невозможен, т.е. невозможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Как уже говорилось, система может обмениваться энергией с окружающей средой в форме теплоты и работы. Опыт показывает, что изменение внутренней энергии системы равно алгебраической сумме этих двух величин, т.е. для бесконечно малых изменений

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.5)$$

Знак "минус" перед величиной работы поставлен в соответствии с рассмотренным правилом знаков. Выражение часто записывают в виде

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.6)$$

Оба эти выражения представляют собой математическую формулу первого закона термодинамики, который можно сформулировать следующим образом: **теплота, поглощённая системой расходуется на изменение внутренней энергии и совершение системой работы.**

Для случая, когда единственным видом работы, которую совершает система, является работа расширения,

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.7)$$

В термодинамике важное значение имеет свойство системы, называемое теплоёмкостью. Под теплоёмкостью понимают количество сообщённой системе теплоты отнесённое к наблюдаемому при этом повышению температуры. Различают среднюю \bar{C} и истинную C теплоёмкости:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{и} \quad C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.8)$$

Найдём связь между ними

$$\delta Q = CdT \quad \text{и} \quad \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT. \quad (1.9)$$

Подставив значение ΔQ в выражение для \bar{C} , получим:

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} CdT. \quad (1.10)$$

Теплоёмкость обычно рассчитывают либо на 1 кг вещества (удельная теплоёмкость), либо - на 1 моль (молярная). В физической химии пользуются преимущественно молярными величинами.

Для газов существенное значение имеют теплоёмкости при постоянном объёме C_V и при постоянном давлении C_P . При $V = \text{const}$ $\delta Q = dU$ и

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}. \quad (1.11)$$

При $P = \text{const}$, зная, что $H = U + PV$ или $U = H - PV$, находим $dU = dH - PdV$ и подставляем это значение в выражение для первого закона термодинамики. Получаем

$$\delta Q = dH - PdV + PdV = dH. \quad (1.12)$$

Следовательно

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \frac{dH}{dT}. \quad (1.13)$$

Чтобы найти связь между C_p и C_v , надо продифференцировать по температуре выражение $H = U + PV$:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad (1.14)$$

Для одного моля идеального газа $\frac{d(PV)}{dT} = R$ и $C_p = C_v + R$ или

$$C_p - C_v = R. \quad (1.15)$$

Теплоёмкость подчиняется правилу аддитивности: теплоёмкость сложной термодинамической системы равна сумме теплоёмкостей составляющих её частей:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_k.$$

Зависимость теплоёмкости индивидуальных веществ от температуры обычно описывают эмпирическим степенным рядом:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.16)$$

Для многих веществ коэффициенты этого ряда приведены в таблицах.

1.5 Расчёт теплоты и работы в основных термодинамических процессах

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

При $T = \text{const}$ $dT = 0$ и $dU = C_V dT = 0$, т.е. $\delta Q_T = \delta A_T = PdV$.

Следовательно, вся подводимая теплота расходуется на совершение работы

$$Q_T = A_T = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.17)$$

Для идеального газа при $T = \text{const}$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$, т.е.

$$Q_T = A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.18)$$

2. Изохорический процесс ($V = \text{const}$).

При $V = \text{const}$ $dV = 0$. Следовательно, $\delta A_V = PdV = 0$. Уравнение первого закона термодинамики примет вид: $\delta Q_V = dU = C_V dT$.

Отсюда

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (1.19)$$

Чтобы вычислить значение этого интеграла нужно знать конкретный вид функции $C_V = f(T)$. Для идеального газа $C_V = \text{const}$ и

$$Q_V = C_V(T_2 - T_1). \quad (1.20)$$

3. Изобарический процесс ($P = \text{const}$).

В этом случае $\delta A_P = PdV$ и с учётом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$A_p = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1). \quad (1.21)$$

Далее $\delta Q_p = dU + \delta A_p = C_v dT + R dT = (C_v + R) dT = C_p dT$ и

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.22)$$

Для решения этого интеграла нужно знать конкретный вид функции $C_p = f(T)$. Для идеального газа $C_p = \text{const}$ и

$$Q_p = C_p(T_2 - T_1). \quad (1.23)$$

4. Адиабатический процесс ($\Delta Q = 0$).

В связи с тем, что газ не получает теплоты извне, работа адиабатического процесса производится за счёт уменьшения внутренней энергии и газ охлаждается: $dU + \delta A = 0$ и $\delta A = -dU = -C_v dT$.

Для идеального газа теплоёмкость не зависит от температуры, поэтому для одного моля газа

$$A = -C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2). \quad (1.24)$$

Но из уравнения Менделеева-Клапейрона $T_1 = P_1 V_1 / R$ и $T_2 = P_2 V_2 / R$. Следовательно

$$A = \frac{C_v}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2). \quad (1.25)$$

И так как $C_p - C_v = R$, то $A = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$, или

$$A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1), \quad (1.26)$$

где $\gamma = C_p / C_v$.

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

Как и в случае изотермического процесса $\delta Q = dU + PdV = PdV = \delta A$. Отсюда

$$Q_{P,T} = A_{P,T} = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = \Delta nRT. \quad (1.27)$$

Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определения понятий: "система", "фаза", "компонент".
- 2 Приведите классификацию систем.
- 3 Напишите уравнения состояния идеального и реального газов.
- 4 Дайте определение понятия "термодинамический процесс". Приведите классификацию процессов.
- 5 Дайте определение функции состояния системы.
- 6 Дайте определения теплоты и работы. Сформулируйте правило знаков для теплоты и работы.
- 7 Сформулируйте первый закон термодинамики и запишите его математическую формулу.
- 8 Дайте определение теплоёмкости.
- 9 Выведите выражения для изобарической и изохорической теплоёмкостей и соотношение, которое их связывает.
- 10 Запишите выражение, которое показывает зависимость теплоёмкости от температуры.

РАЗДЕЛ 2 ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ

Вопросы

- 2.1. Тепловые эффекты химических реакций
- 2.2. Закон Гесса
- 2.3. Термохимические расчёты
- 2.4. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

2.1 Тепловые эффекты химических реакций

Термохимией называется раздел химической термодинамики, в котором рассматривается применение первого закона для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и др. Для практики наибольший интерес имеют термохимические расчёты тепловых эффектов химических реакций.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется (экзотермические реакции) или поглощается (эндотермические реакции) при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения.

Следовательно, для химических реакций справедливо соотношение первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV, \quad (2.1)$$

здесь Q - тепловой эффект химической реакции, $\delta A = PdV$ - работа, совершаемая системой в ходе реакции.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме, называется изохорическим тепловым эффектом и обозначается Q_V . Так как в этом случае $PdV = 0$, то

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.2)$$

Следовательно, тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме, равен изменению внутренней энергии системы.

Изобарический тепловой эффект реакции (Q_p) можно найти, интегрируя уравнение (2.1):

$$Q_p = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} P dV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$
$$Q_p = \Delta H. \quad (2.3)$$

Изобарический тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии системы.

Таким образом, изохорический и изобарический тепловые эффекты равны изменениям функций состояния. Следовательно, они не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состояниями системы. Независимость тепловых эффектов реакций от их пути была установлена русским учёным академиком Г.И. Гессом в 1840 году на основании экспериментальных данных.

2.2 Закон Гесса

Закон Гесса устанавливает, что если из данных исходных веществ можно различными путями получить заданные конечные продукты, то независимо от пути получения, т.е. от числа и вида промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет одним и тем же.

Другими словами, тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода.

Уясним смысл закона Гесса на примерах. Так как чаще всего химические реакции протекают при постоянном давлении, будем их тепловой эффект характеризовать изменением энтальпии ΔH . Представим себе процесс превращения исход-

ных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты $B_1, B_2, B_3 \dots$ причём превращение это может быть совершено различными путями:

1. Прямой реакцией превращения веществ A в вещества B с тепловым эффектом ΔH_1 .
2. Реакцией, состоящей из двух стадий с тепловыми эффектами ΔH_2 и ΔH_3 .
3. Совокупностью реакций с тепловыми эффектами $\Delta H_4, \Delta H_5, \Delta H_6, \Delta H_7$.

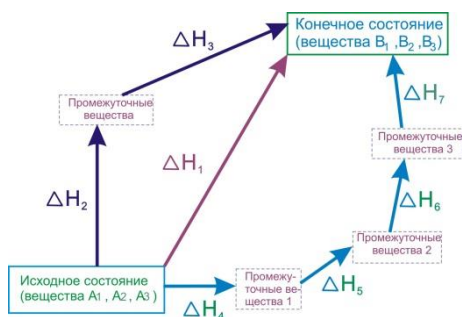
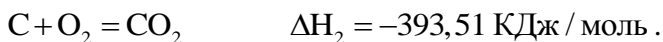


Рисунок 2.1 - Иллюстрация закона Гесса

Закон Гесса утверждает, что эти тепловые эффекты связаны между собой соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7.$$

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет вычислить тепловые эффекты таких реакций, для которых они непосредственно не могут быть измерены. Например, тепловой эффект ΔH_x реакции $C + 1/2O_2 = CO$ нельзя определить непосредственным измерением, так как одновременно с этой реакцией всегда имеет место реакция образования CO_2 . Для определения ΔH_x используем тепловые эффекты следующих реакций:

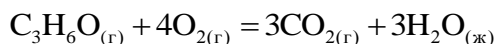


В соответствии с законом Гесса $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_x$ или

$$\Delta H_x = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -393,51 - (-282,98) = -110,53 \text{ КДж/моль}.$$

Тепловые эффекты химических реакций могут быть измерены и экспериментально в специальных приборах, называемых калориметрами. Точные калориметрические измерения достаточно трудоёмки и требуют много времени. Поэтому их проводят только в случае невозможности использования закона Гесса.

При написании термохимических уравнений реакций указывают агрегатное состояние реагентов и тепловой эффект реакции :



$$\Delta H = -1817,0 \text{ кДж/моль}.$$

Такая запись означает, что при реакции 1 моль газообразного ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ с 4 моль газообразного кислорода получается 3 моль газообразного CO_2 и 3 моль жидкой воды. При этом выделяется 1817,0 кДж теплоты на 1 моль ацетона.

Так как тепловые эффекты зависят от физического состояния реагирующих веществ и условий, при которых протекает реакция, то для проведения термохимических расчётов, тепловые эффекты, вводимые в термохимические уравнения, должны быть отнесены к каким-то одинаковым условиям, в противном случае они несопоставимы. За такие условия принимают условия, при которых реакция осуществляется между веществами, находящимися в стандартных состояниях.

За стандартное состояние индивидуальных жидких и твёрдых веществ принимают их устойчивое состояние при температуре 298,15 К (25 °С) и давлений 101325 Па, а для газов – такое их состояние, когда при давлении 101325 Па и температуре 298,15 К они подчиняются уравнению состояния иде-

ального газа. Поэтому, тепловые эффекты реакций при стандартных условиях обозначают ΔU_{298}° и ΔH_{298}° .

Из закона Гесса вытекают следствия, имеющие большое практическое значение.

1. Тепловой эффект прямой реакции ΔH_1 равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции ΔH_2 , т.е. $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ (рис. 2.2,а).

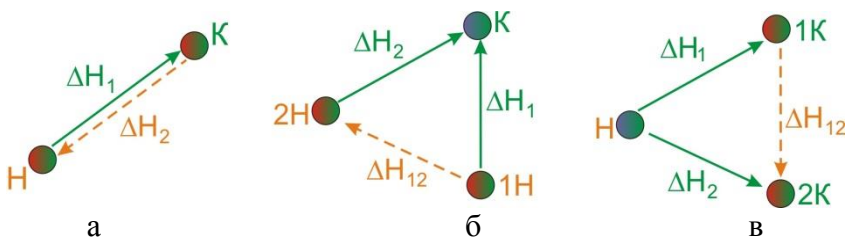


Рисунок 2.2 - Иллюстрация первого (а), второго (б) и третьего (в) следствий из закона Гесса.

2. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковому конечному состоянию, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое (рис. 2.2,б).

Рассмотрим классический пример определения теплового эффекта превращения графита в алмаз при стандартных условиях путём анализа реакций их горения:



3. Если совершаются две реакции, приводящие из одного начального состояния к различным конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами

представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое (рис. 2.2,в).

В качестве примера приведём реакцию горения водорода с образованием одного моля воды:



Следовательно,

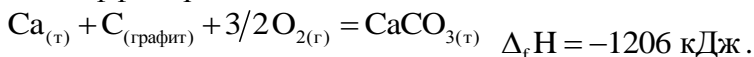


Мы получим значения энтальпий плавления, испарения и сублимации воды.

2.3 Термохимические расчёты

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты процессов, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Это относится не только к химическим реакциям, но и к процессам растворения, испарения, сублимации, кристаллизации и др. При термохимических расчётах особое значение имеют два вида тепловых эффектов: энтальпии образования и энтальпии сгорания соединений.

Энтальпия образования соединения есть тепловой эффект реакции образования одного моля данного соединения из простых веществ при стандартных условиях. Например, стандартная энтальпия образования $\Delta_f\text{H}$ карбоната кальция - это тепловой эффект реакции



При этом стандартные энтальпии образования простых веществ (H_2 , O_2 , Ca , C и др.) принимаются равными нулю, стандартные энтальпии образования большинства известных веществ можно найти в справочниках.

По очень небольшому числу стандартных энтальпий образования можно вычислить тепловые эффекты многих химических реакций. При этом пользуются правилом, которое вытекает из закона Гесса:

тепловой эффект химической реакции равен разности суммы энтальпий образования конечных веществ и суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом коэффициентов перед веществами в уравнении реакции.

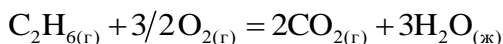
Пусть химическая реакция протекает в соответствии с уравнением



Здесь a , b , c , d - коэффициенты перед веществами A , B , C и D . Тогда

$$\Delta H = (c\Delta_f H_C + d\Delta_f H_D) - (a\Delta_f H_A + b\Delta_f H_B). \quad (2.4)$$

Для наглядности рассмотрим конкретный пример. Реакция горения этана C_2H_6 выражается термохимическим уравнением:



$$\Delta H_{298} = -1559,87 \text{ кДж/моль.}$$

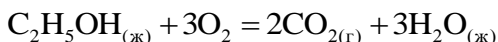
Вычислить энтальпию образования этана, если известны энтальпии образования углекислого газа и воды: $\Delta_f H_{298}(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$. В соответствии с законом Гесса имеем:

$$\Delta H_{298} = 2\Delta_f H(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6).$$

Отсюда

$$\Delta_f H_{298}(C_2H_6) = 2\Delta_f H_{298}(CO_2) + 3\Delta_f H_{298}(H_2O) - \Delta H_{298} = \\ = 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпией сгорания соединения называют тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом при стандартных условиях с образованием высших оксидов входящих в это соединение элементов. Например, стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H$ этилового спирта - это тепловой эффект реакции



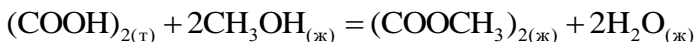
Продуктами сгорания чаще всего являются CO_2 , $H_2O_{(г)}$ или $H_2O_{(ж)}$, SO_3 и другие. Если среди продуктов реакции помимо оксидов присутствуют другие вещества (например, N_2 , HCl), это специально оговаривается. Энтальпии сгорания высших оксидов и других продуктов сгорания, а также кислорода, принимаются равными нулю. С помощью энтальпий сгорания можно также рассчитывать тепловые эффекты химических реакций, пользуясь следующим правилом:

тепловой эффект химической реакции равен разности суммы энтальпий сгорания исходных веществ и суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом коэффициентов перед веществами в уравнении реакции.

Для приведённой в данном разделе абстрактной реакции

$$\Delta H = (a\Delta_c H_A + b\Delta_c H_B) - (c\Delta_c H_C + d\Delta_c H_D). \quad (2.5)$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции этерификации щавелевой кислоты метиловым спиртом, протекающей по уравнению



В справочнике находим значения энтальпий сгорания веществ:

$$\Delta_{\text{C}}\text{H}_{(\text{COOH})_2} = -251,8 \text{ кДж/моль}$$

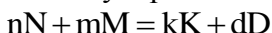
$$\Delta_{\text{C}}\text{H}_{\text{CH}_3\text{OH}} = -727,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{C}}\text{H}_{(\text{COOCH}_3)_2} = -1680,2 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_{\text{C}}\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Отсюда $\Delta\text{H} = -251,8 + 2(-727,6) - (-1680,2) = -26,8 \text{ кДж/моль}$.

2.4 Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Рассмотрим химическую реакцию



Тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении ΔH равен разности энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta\text{H} = [k \Delta\text{H}(\text{K}) + d \Delta\text{H}(\text{D})] - [n \Delta\text{H}(\text{N}) + m \Delta\text{H}(\text{M})]. \quad (2.6)$$

Дифференцируя это равенство по температуре T , получим

$$\frac{\partial \Delta\text{H}}{\partial T} = [k \frac{\partial \Delta\text{H}(\text{K})}{\partial T} + d \frac{\partial \Delta\text{H}(\text{D})}{\partial T}] - [n \frac{\partial \Delta\text{H}(\text{N})}{\partial T} + m \frac{\partial \Delta\text{H}(\text{M})}{\partial T}]. \quad (2.7)$$

Учитывая, что

$$\partial\text{H}/\partial T = C_p, \quad (2.8)$$

имеем

$$(\partial \Delta\text{H}/\partial T)_p = [k C_p(\text{K}) + d C_p(\text{D})] - [n C_p(\text{N}) + m C_p(\text{M})]. \quad (2.9)$$

Обозначая ΔC_p разность теплоёмкостей конечных и исходных веществ, взятых с соответствующими коэффициентами, получаем

$$(\partial \Delta\text{H}/\partial T)_p = \Delta C_p. \quad (2.10)$$

Рассматривая реакцию, протекающую при постоянном объёме, можно аналогичным образом получить

$$(\partial \Delta\text{U}/\partial T)_v = \Delta C_v. \quad (2.11)$$

Найденные соотношения представляют собой уравнения Кирхгофа в дифференциальной форме. Решим первое из

этих уравнений (решения обоих уравнений одинаковы). Разделяем переменные и интегрируем по температуре

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (2.12)$$

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

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (2.13)$$

Для расчёта ΔH_{T_2} - теплового эффекта при температуре T_2 - надо знать ΔH_{T_1} и иметь данные по теплоёмкостям всех участников реакции в интервале температур от T_1 до T_2 .

В качестве температуры T_1 удобно принять температуру 298 К, т.к. для этой температуры имеется большое количество справочных данных. В таком случае можно записать

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.14)$$

Полученное в интегральной форме уравнение Кирхгофа позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций при различных температурах. В зависимости от того, какие данные по теплоёмкостям имеются в справочной литературе, полученное уравнение применяют, используя три приближения.

В первом, наиболее грубом приближении, полагают $\Delta C_p = 0$. В этом случае оказывается, что $\Delta H_T = \Delta H_{298}$, т.е. тепловой эффект от температуры не зависит.

Во втором, более точном приближении, считают разность теплоёмкостей постоянной величиной - $\Delta C_p = \text{const}$. Поэтому получают

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298). \quad (2.15)$$

В третьем, наиболее точном приближении, учитывают зависимость теплоёмкости от температуры. Как уже упоминалось в данном курсе наиболее точно зависимость теплоёмкости от температуры можно описать степенной функцией типа $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$. Если известны коэффициенты этого уравнения для всех участников реакции, то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2, \quad (2.16)$$

где

$$\Delta a = [k \cdot a(K) + d \cdot a(D)] - [n \cdot a(N) + m \cdot a(M)]. \quad (2.17)$$

Аналогично рассчитываются Δb , Δc , $\Delta c'$. Решение уравнения Кирхгофа приводит в этом случае к соотношению

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \\ - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Для термодинамических расчётов необходимы табличные данные. В табл.2.1 приведены некоторые термодинамические свойства небольшого количества химических веществ.

Расчеты по формуле 2.18 рассмотрим на примере реакции $C_6H_6(g) + 3 H_2 = C_6H_{12}(g)$ для $T=800K$.

Сначала вычислим ΔH_{298}^0 . Для проведения расчёта в табл.2.1 необходимо взять энтальпии образования всех веществ и подставить их в формулу (2.4).

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(C_6H_{12}) - [\Delta_f H_{298}^0(C_6H_6) + 3\Delta_f H_{298}^0(H_2)] = \\ = -123,14 - (82,93 + 3 \cdot 0) = -206,07 \text{ КДж/моль} = -206070 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Интегральное уравнение Кирхгофа для температуры 800 К имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta H_{800} = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(800 - 298) + \Delta b/2(800^2 - 298^2) + \\ + \Delta c/3(800^3 - 298^3) - \Delta c'(1/800 - 1/298). \end{aligned}$$

Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ следует рассчитать по закону Гесса, т.е. из значения соответствующей величины для продуктов реакции нужно вычесть значение этой же величины для исходных веществ. Данные для такого расчёта берём в таблице 2.1. Например, расчёт Δa проводим так:

$$\Delta a = a(\text{C}_6\text{H}_{12}) + [a(\text{C}_6\text{H}_6) + 3 a(\text{H}_2)] =$$

$$= -51,71 - [-21,09 + 3 \cdot 27,28] = -112,46 \text{ Дж/мольК.}$$

При расчёте Δv , Δs , $\Delta s'$ следует обращать внимание на то, что в табл. 2.1 значения v , s и s' умножены на величину 10^{-x} (10^{+x}). Реальные значения этих величин должны быть умножены на 10^{+x} (10^{-x}).

Таблица 2.1 – Термодинамические свойства веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК	C_p^0 , Дж/мольК	$C_p = f(T)$, Дж/мольК			
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
Br ₂ (ж)	0	152,21	75,69	75,69	0	0	0
Br ₂ (г)	30,91	245,37	36,07	37,32	0,50	-1,26	0
C(алмаз)	1,83	2,37	6,11	9,12	13,22	-6,19	0
C(графит)	0	5,74	8,54	16,86	4,77	-8,54	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-2,85	0
H ₂ (г)	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	0
N ₂ (г)	0	191,50	29,12	27,88	4,27	0	0
O ₂ (г)	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	0
S(монокл)	0,38	32,55	23,64	23,64	0	0	0
S(ромбич)	0	31,92	22,68	22,68	0	0	0
S ₂ (г)	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,51	0
CO(г)	-110,53	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	0
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,54	0
COCl ₂ (г)	-219,50	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04	0
CaCO ₃ (т)	-1206,83	91,71	83,47	104,52	21,92	-25,94	0
CaO(т)	-635,09	38,07	42,05	49,62	4,52	-6,95	0
Ca(OH) ₂ (г)	-985,12	83,39	87,49	105,19	12,01	-19,00	0
HCl(г)	-92,31	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	0
H ₂ O(г)	-291,85	39,33	0	4,41	109,50	46,47	0
H ₂ O(ж)	-285,83	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	0
H ₂ O(т)	-241,81	188,72	33,61	30,00	10,71	0,33	0
MgO(т)	-601,49	27,07	37,20	48,98	3,14	-11,44	0
Mg(OH) ₂ (г)	-924,66	63,18	76,99	46,99	102,85	0	0
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	0
NH ₄ Cl(г)	-314,22	95,81	84,10	0	0	0	0
NO(г)	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	-0,59	0
NOCl(г)	52,59	263,50	39,37	44,89	7,70	-6,95	0
NO ₂ (г)	34,19	240,06	36,66	41,16	11,33	-7,02	0
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-14,90	0
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	0
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,17	311,29	77,40	87,91	16,15	-14,23	0
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	0
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	0	-17,43
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	43,56	11,32	122,01	0	-37,90
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,49	52,64	5,75	175,11	0	-57,85
C ₆ H ₆ (г)	82,93	269,20	81,67	-21,09	400,12	0	-169,87
C ₆ H ₁₂ (г)	-123,14	298,24	106,27	-51,71	598,77	0	-230,00
CH ₃ OH(г)	-201,00	239,76	44,13	15,28	105,20	0	-31,04
CH ₃ CHO(г)	-166,00	264,20	54,64	13,00	153,50	0	-53,70
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	281,38	65,75	10,99	204,70	0	-74,20

C ₂ H ₅ OH(ж)	-276,98	160,67	111,96	0	0	0	0
-------------------------------------	---------	--------	--------	---	---	---	---

Результаты расчётов:

Δa	Δb	$\Delta c'$	Δc	$\Delta H_{800}, \text{Дж/моль}$
-112,46	$188,87 \cdot 10^{-3}$	$-1,50 \cdot 10^5$	$-60,13 \cdot 10^{-6}$	-220520

Вопросы для самоподготовки

- 1 Что называется тепловым эффектом химической реакции?
- 2 Какие два вида реакций рассматриваются в термохимии?
- 3 Какие два вида тепловых эффектов Вам известны? Изменениям каких функций состояния они равны?
- 4 Сформулируйте закон Гесса.
- 5 Сформулируйте три следствия из закона Гесса.
- 6 Дайте определение стандартных условий.
- 7 Как рассчитывают тепловые эффекты реакций с использованием энтальпий утворення речовин?
- 8 Как рассчитывают тепловые эффекты реакций с использованием энтальпий сгорания веществ?
- 9 Напишите уравнение, показывающее зависимость теплоёмкости вещества от температуры.
- 10 Запишите интегральное уравнение Кирхгофа. Приведите его в виде, который используется для практических расчётов.

РАЗДЕЛ 3 ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Вопросы

- 3.1 Содержание второго закона термодинамики
- 3.2 Изменение энтропии в основных термодинамических процессах
- 3.3 Статистическое толкование второго закона термодинамики
- 3.4 Зависимость энтропии химической реакции от температуры

3.1 Содержание второго закона термодинамики

Все процессы, которые можно себе представить, разделяются на самопроизвольные, несамопроизвольные и равновесные. В окружающей нас природе постоянно наблюдается самопроизвольное, одностороннее протекание естественных процессов. Так, теплота всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретому, жидкость всегда стремится занять наименьший уровень, газы стремятся всегда расшириться и т.д. И эти процессы самопроизвольно идут до тех пор, пока в системе не установится равновесие. Экспериментально доказано, что самопроизвольного протекания этих процессов в обратном направлении не происходит, т.е. эти процессы необратимы.

Процессы, обратные самопроизвольным, называются несамопроизвольными. Они могут идти только при затрате энергии извне или в сопряжении с самопроизвольными процессами внутри системы. В результате несамопроизвольного процесса система удаляется от состояния равновесия.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс самопроизвольным или несамопроизвольным. Так, самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону.

Ему не противоречат и такие процессы, как самопроизвольное разделение раствора на составляющие его вещества или самопроизвольное сжатие газа.

На вопрос о том, пойдёт ли данный процесс, например химическая реакция, самопроизвольно, какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью второго закона термодинамики.

Второй закон позволяет логическим путём создать стройную систему соотношений между параметрами состояния системы, с помощью которых можно получить не только ответы на указанные вопросы, но и целый ряд других фундаментальных результатов, играющих важную роль в физической химии, физике, технике.

Основное содержание второго закона термодинамики заключается в утверждении существования энтропии и её убывания в изолированной системе. Исторически он был получен сначала в результате анализа работы тепловых машин.

Предложено много различных формулировок второго закона термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой. Одна из формулировок второго закона термодинамики (постулат Клаузиуса) звучит так:

единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от холодного тела к горячему.

Это утверждение по существу эквивалентно следующему (постулат Томпсона):

теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может быть источником работы.

Формулировка Оствальда утверждает, что **невозможно создание вечного двигателя второго рода.**

Под вечным двигателем второго рода подразумевается тепловая машина, которая производит работу только за счёт поглощения теплоты из окружающей среды без передачи части её другим телам. При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

Наконец, можно сформулировать второй закон, постулируя существование некоторой функции состояния системы, называемой энтропией:

существует функция состояния системы S , изменение которой следующим образом связано с поглощённой теплотой и температурой системы:

$\delta Q < TdS$ для самопроизвольных процессов,

$\delta Q = TdS$ для обратимых процессов,

$\delta Q > TdS$ для несамопроизвольных процессов.

Отсюда следует, что в изолированных системах, в которых возможны только самопроизвольные или обратимые процессы, энтропия не может уменьшаться, т.е. $dS \geq 0$.

3.2 Изменение энтропии в основных термодинамических процессах

Изменение энтропии в обратимом и необратимом процессах одинаково, так как энтропия является функцией состояния системы. Следовательно, чтобы вычислить изменение энтропии в данном реальном процессе, нужно этот процесс (мысленно) разбить на стадии, которые проводятся обратимо, и вычислить для них изменение энтропии по уравнениям для обратимых процессов. Просуммировав изменения энтропии на всех стадиях, получим изменение энтропии в реальном процессе (обратимом или необратимом).

Вычислим изменение энтропии для разных процессов, учитывая, что $dS = \delta Q / T$:

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

$$\delta Q_T = PdV \text{ и } dS_T = PdV/T.$$

Отсюда

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V \cdot T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (3.1)$$

Для фазового превращения (плавление, испарение, кристаллизация и т.д.), которое всегда протекает при постоянной температуре, можно получить

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}}, \quad (3.2)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – энтальпия фазового перехода, $T_{\text{ф.п}}$ – температура фазового перехода.

2 Изохорический процесс ($V = \text{const}$).

$$\delta Q_V = C_V dT \text{ и } dS_V = \frac{C_V}{T} dT.$$

Отсюда

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT. \quad (3.3)$$

Для идеального газа ($C_V = \text{const}$):

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.4)$$

3 Изобарический процесс ($P = \text{const}$).

$$\delta Q_P = C_P dT \text{ и } dS_P = \frac{C_P}{T} dT.$$

Отсюда

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT. \quad (3.5)$$

Для идеального газа ($C_P = \text{const}$):

$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.6)$$

4 Адиабатический процесс.

В адиабатическом процессе δQ . Поэтому $dS = 0$ и

$$S = \text{const.} \quad (3.7)$$

Таким образом, адиабатический равновесный процесс можно назвать **изоэнтропийным**.

5 Изменение энтропии идеального газа.

Для обратимого процесса с идеальным газом, в котором единственным видом работы является работа сил расширения, можно записать

$$\delta Q = dU + PdV = nC_V dT + PdV. \quad (3.8)$$

Далее:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad (3.9)$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (3.10)$$

Для расчёта изменения энтропии индивидуального вещества с учётом возможные фазовых переходов пользуются соотношением

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T_2} \frac{C_{p(г)}}{T} dT \quad (3.11)$$

Если в твёрдом состоянии вещество имеет более одной кристаллической модификации, надо добавить соответствующие слагаемые в правую часть уравнения.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность не вытекает из второго закона термодинамики, а появляется лишь при использовании постулата Планка, известного как третий закон термодинамики.

3.3 Статистическое толкование второго закона термодинамики

Статистический или вероятностный характер второго закона термодинамики был открыт Больцманом. Он вывел связь между энтропией и вероятностью существования системы. Рассмотрим сначала понятие термодинамической вероятности.

Состояние системы можно характеризовать значениями термодинамических параметров - энергией, объёмом, давлением и т.д. Эти параметры характеризуют систему в целом, поэтому они определяют, как говорят, макросостояние системы. Можно также описать систему, отмечая положение каждой частицы и её энергию. Определённому значению этих величин соответствует микросостояние системы. Одному макросостоянию системы может отвечать множество микросостояний. Например, если данное макросостояние характеризуется энергией E , то она может быть различным способом распределена между N частиц. Так, если N_1 частиц имеют энергию ε_1 каждая, N_2 - энергию ε_2 и т.д., то

$$E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 + N_4\varepsilon_4 + \dots$$

Одному и тому же значению E может соответствовать различное распределение частиц по энергиям, т.е. различные микросостояния.

Термодинамическая вероятность W данного макросостояния равна числу микросостояний, соответствующих этому макросостоянию.

Для расчёта термодинамической вероятности пользуются формулой:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_n!} \quad (3.12)$$

Рассмотрим в качестве примера две одинаковые частицы в ящике, разделённом на две части. Все возможные распре-

деления этих частиц по двум отделениям показаны на рис. 3.1. Каждое распределение представляет собой микросостояние системы. При равномерном распределении частиц термодинамическая вероятность $W = 2$, т.к. двум микросостояниям соответствует одно макросостояние. Для случаев а и г $W = 1$.

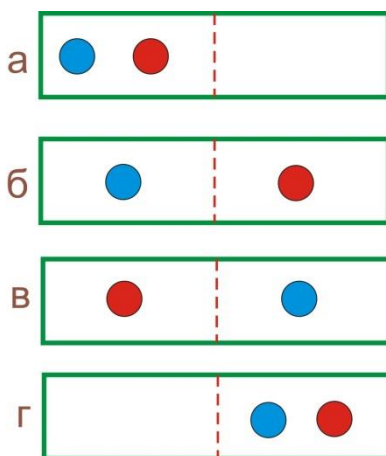


Рисунок 3.1 – Система из двух частиц

Естественно предположить, что в отсутствие перегородки будет реализовано равномерное распределение частиц по всему ящику. Такое распределение более вероятно. Со статистической точки зрения второй закон термодинамики может быть сформулирован:

самопроизвольные процессы протекают от менее вероятных к более вероятным.

Так как, при протекании самопроизвольных необратимых процессов в изолированной системе увеличивается энтропия системы, то, по-видимому, энтропия и термодинамическая вероятность являются взаимосвязанными величинами. Найдем эту связь.

Положим, что имеются две системы, имеющие энтропии S_1 и S_2 и термодинамические вероятности W_1 и W_2 . Объединяя эти системы в одну, можно утверждать, что термодинамическая вероятность её будет равна произведению вероятностей $W_{12} = W_1 \cdot W_2$ (на основе теории вероятности), а энтропия её - сумме энтропий $S_{12} = S_1 + S_2$ (на основе свойства аддитивности энтропии). Отсюда, имея в виду, что $S_1 = S(W_1)$, $S_2 = S(W_2)$, а $S_{12} = S(W_{12}) = S(W_1 \cdot W_2)$, можно записать

$$S(W_1 \cdot W_2) = S(W_1) + S(W_2). \quad (3.13)$$

Продифференцировав это выражение сначала по W_1 (полагая $W_2 = \text{const}$), а затем по W_2 (при $W_1 = \text{const}$), получим

$$W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_1), \quad W_1 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_2). \quad (3.14)$$

Умножая первое уравнение на W_1 , а второе на W_2 , получаем $W_1 \cdot W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_1) \cdot W_1$; $W_2 \cdot W_1 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_2) \cdot W_2$

Приравнивая правые части этих уравнений, имеем

$$S'(W_1) \cdot W_1 = S'(W_2) \cdot W_2$$

или

$$S'(W) \cdot W = \text{const} = k. \quad (3.15)$$

Отсюда

$$S'(W) = \frac{k}{W}. \quad (3.16)$$

С другой стороны, из $S = S(W)$ имеем $S'(W) = \frac{dS}{dW}$. Сравнивая выражения, получаем

$$dS = k \frac{dW}{W}. \quad (3.17)$$

Интегрирование даёт

$$S = k \ln W + \text{const}. \quad (3.18)$$

Значение постоянной интегрирования, как было установлено Планком, может быть принято равным нулю, а коэффициент пропорциональности k в этой формуле есть посто-

янная Больцмана. Таким образом, уравнение, связывающее энтропию с термодинамической вероятностью, принимает вид

$$S = k \ln W. \quad (3.19)$$

Статистический характер второго закона термодинамики позволяет толковать энтропию как меру неупорядоченности системы. Полный порядок в системе наблюдается, когда положение каждого объекта, составляющего систему, строго определено, следовательно, может быть только одно микросостояние, соответствующее макросостоянию системы.

Наибольший беспорядок наблюдается у газообразных веществ. Для них термодинамическая вероятность и, следовательно, энтропия наибольшие. Порядок увеличивается при переходе к жидкости и ещё больше – к кристаллу. Так, энтропия одного моля воды в твёрдом состоянии равна 43,9 Дж/моль·К, в жидком состоянии - 66,9 Дж/моль·К и в газообразном – 188,7 Дж/моль·К. Очевидно, минимальным значением энтропии обладает кристалл при нуле градусов Кельвина.

В большинстве случаев выполняется правило – чем твёрже вещество, тем ниже его энтропия. Так, стандартная энтропия алмаза составляет 2,439 Дж/моль·К, а графита – 5,694 Дж/моль·К.

Из статистического толкования энтропии следует, что возрастание энтропии изолированной системы отражает только наиболее вероятное течение реальных процессов, переход системы из менее вероятного состояния в более вероятное. **Однако статистическое толкование энтропии не исключает возможности перехода системы из более в менее вероятное состояние, т.е. не исключает возможности процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии изолированной системы, хотя вероятность таких процессов чрезвычайно мала.** Например, расчёты польского учёного М. Смолуховского показывают, что если мы имеем один кубический сантиметр газа при нормальных условиях, то только 1 раз в течение 10^{140}

лет можно наблюдать 1% отклонения плотности газа от равновесного значения.

3.4. Зависимость энтропии химической реакции от температуры

При расчёте энтропии химической реакции для стандартной температуры следует воспользоваться правилом, аналогичным правилу для расчёта энтальпии химической реакции, а именно: **энтропия химической реакции равна разности стандартных энтропий продуктов реакции и стандартных энтропий исходных веществ с учётом коэффициентов перед веществами в уравнении реакции.**

Так, для реакции $n N + m M = k K + d D$

$$\Delta S_{298} = [kS_{298}^0(K) + dS_{298}^0(D)] - [nS_{298}^0(N) + mS_{298}^0(M)]. \quad (3.20)$$

Расчёт энтропии химической реакции для нестандартной температуры проводят по уравнению, вывод которого аналогичен выводу уравнения Кирхгофа (2.14):

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.21)$$

Это уравнение, как и уравнение Кирхгофа, может использоваться в трёх приближениях. В первом принимают $\Delta C_p = 0$, т.е. считают равными теплоёмкости начальных и конечных веществ. Получают $\Delta S_T = \Delta S_{298}$.

При использовании второго приближения считают, что ΔC_p не зависит от температуры. В этом случае рассчитывают ΔC_p для стандартной температуры по общепринятой методике, а уравнение (3.21) превращается в

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \quad (3.22)$$

Третье приближение базируется на использовании точной зависимости теплоёмкости вещества от температуры: $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$. В этом случае

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (3.23)$$

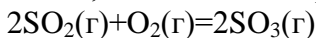
Расчёт Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ проводят как описано в лекции 2 (раздел 2.4). Подставляя (3.23) в уравнение (3.21) получаем

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2}{T} dT.$$

Или после интегрирования:

$$\begin{aligned} \Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \\ - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Расчёты по формулам 3.20, 3.22 и 3.24 для реакции



для $T = 928\text{К}$ привели соответственно к таким результатам:

$$\Delta S_{298} = -187,80 \text{ Дж/мольК},$$

$$\Delta S_{928} = -177,66 \text{ Дж/мольК},$$

$$\Delta S_{928} = -184,95 \text{ Дж/мольК}.$$

Вопросы для самоподготовки

- 1 Приведите примеры процессов: а) самопроизвольных; б) несамопроизвольных; в) обратимых.
- 2 Сравните известные Вам формулировки второго закона термодинамики. Найдите общее в этих формулировках.
- 3 Приведите выражения для расчёта энтропии в основных термодинамических процессах.
- 4 Дайте другое название адиабатическому процессу. Изобразите графики четырёх основных термодинамических процессов в координатах $T - S$.
- 5 Выведите уравнение Больцмана.

- 6 Дайте определения микро- и макросостояний системы, термодинамической вероятности существования системы.
- 7 В каких пределах может изменяться термодинамическая вероятность существования системы?
- 8 В чём состоит вероятностный смысл энтропии? Приведите численные примеры.
- 9 Сформулируйте второй закон термодинамики с учётом вероятностного смысла энтропии.
- 10 Возможно ли протекание самопроизвольных процессов в обратном направлении?

РАЗДЕЛ 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Вопросы

- 4.1 Термодинамические потенциалы
- 4.2 Условия равновесия системы
- 4.3 Уравнения Гиббса – Гельмгольца
- 4.4 Понятие о третьем законе термодинамики

4.1 Термодинамические потенциалы

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например в автоклавах. В физической химии о направлении процесса и равновесии в системе при постоянных давлении и температуре судят по энергии Гиббса, а при постоянных объеме и температуре - по энергии Гельмгольца. Это связано с тем, что на практике рассмотрение изолированных систем и использование dS в качестве критерия равновесия и направления процесса крайне неудобно, так как рассмотрение изолированной системы часто встречает большие затруднения. Но с помощью энтропии можно вычислить другие функции - энергию Гиббса и энергию Гельмгольца, являющиеся критериями равновесия и направления процесса при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме соответственно.

Запишем математические выражения для первого и второго законов термодинамики: $dU = \delta Q - \delta A$ и $\delta Q = TdS$. Следовательно

$$dU = TdS - \delta A. \quad (4.1)$$

Работа процесса в общем случае состоит из полезной работы $\delta A'$ и работы сил расширения: $\delta A = \delta A' + PdV$. Полезная работа имеет наибольшее значение в обратимом процессе: $\delta A'_M = \delta A'_M + PdV$, где A'_M - максимальная полезная работа, A_M - общая (максимальная) работа процесса. Для обратимого процесса объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики может быть записано в виде:

$$dU = TdS - \delta A'_M - PdV$$

или

$$\delta A'_M = TdS - dU - PdV. \quad (4.2)$$

При $S, V = \text{const}$ уравнение (4.2) примет вид

$$-dU = \delta A'_M$$

или

$$-\Delta U_{S,V} = A'_M, \quad (4.3)$$

т.е. уменьшение внутренней энергии в обратимом процессе при $S, V = \text{const}$ равно максимальной полезной работе.

При $S, P = \text{const}$ из уравнения (4.2) получим: $\delta A'_M = -(dU + PdV)$ или $\delta A'_M = -d(U + PV)$. Зная, что $U + PV = H$, после интегрирования имеем

$$-\Delta H_{S,P} = A'_M, \quad (4.4)$$

т.е. уменьшение энтальпии в обратимом процессе при $S, P = \text{const}$ равно максимальной полезной работе.

Определим работу при постоянных V и T . Уравнение (4.2) примет вид: $\delta A'_M = TdS - dU$ или $\delta A'_M = -d(U - TS)$. Величина, стоящая под знаком дифференциала является функцией состояния системы, т.к. и внутренняя энергия и энтропия - функции состояния системы. Она обозначается буквой F и называется энергией Гельмгольца:

$$F = U - TS. \quad (4.5)$$

С учётом этого после интегрирования получаем

$$-\Delta F_{V,T} = A'_M, \quad (4.6)$$

т.е. уменьшение энергии Гельмгольца в обратимом изохорно-изотермическом процессе равно максимальной полезной работе.

При постоянных температуре и давлении в правую часть уравнения (4.2) можно добавить VdP и SdT , равные нулю. Получим

$$\delta A'_M = TdS + SdT - dU - PdV - VdP = -d(U - TS + PV). \quad (4.7)$$

Выражение в скобках является функцией состояния. Оно обозначается буквой G и называется энергией Гиббса:

$$G = U + PV - TS = H - TS = F + PV. \quad (4.8)$$

Поэтому можно записать

$$-dG_{P,T} = \delta A'_M$$

После интегрирования получаем

$$-\Delta G_{P,T} = A'_M. \quad (4.9)$$

Следовательно, уменьшение энергии Гиббса в обратимом изобарно-изотермическом процессе равно максимальной полезной работе.

Функция, убыль которой в обратимом процессе, протекающем при постоянном значении соответствующих параметров, равна максимальной полезной работе, называется **термодинамическим потенциалом**.

Таким образом, четыре функции состояния U , H , F и G объединены общим названием – термодинамические потенциалы. Соотношение между ними можно изобразить графически (рис. 4.1).

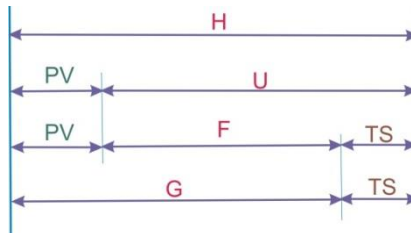


Рисунок 4.1 – Соотношение между термодинамическими потенциалами

Если единственным видом работы является работа расширения, то можно записать:

$$\begin{aligned}dU - TdS - PdV; & \quad U = f(S, V), \\dH = TdS + VdP; & \quad H = f(S, P), \\dF = -SdT - PdV; & \quad F = f(T, V), \\dG = -SdT + VdP; & \quad G = f(T, P)\end{aligned}\quad (4.10)$$

Переменные, от которых зависят термодинамические потенциалы, называются **естественными**.

Физический смысл дифференциалов термодинамических потенциалов зависит от того, какие из четырёх естественных переменных принять за постоянные. Если изменяются только две естественные переменные, а две другие (P и T) остаются постоянными, то изменение внутренней энергии dU означает обмен энергией в виде теплоты и работы. Изменение энтальпий dH (при постоянных T и V) означает обмен только в виде тепла. Действительно, первое слагаемое $TdS = \delta Q$, а второе слагаемое VdP при $V = \text{const}$ означает теплопередачу при изохорическом процессе.

Изменение dF при изменении естественных переменных и постоянстве S и P показывает, что происходит обмен энергией только в виде работы (величина SdT равна работе при равновесном адиабатическом процессе).

Изменение dG при изменении естественных переменных и постоянных S и V происходит без обмена энергией между системой и окружающей средой.

4.2 Условия равновесия системы

До сих пор мы рассматривали только равновесные процессы. При неравновесных процессах $\delta Q < TdS$, поэтому в правые части уравнений для дифференциалов термодинамических

потенциалов войдут большие величины. Другими словами, при неравновесных процессах работа будет меньше, чем максимальная работа равновесного процесса. В общем случае имеем

$$\begin{aligned}dU &\leq TdS - PdV ; \\dH &\leq TdS + VdP ; \\dF &\leq -SdT - PdV ; \\dG &\leq -SdT + VdP .\end{aligned}\tag{4.11}$$

Если взять каждую функцию при постоянных естественных переменных, то получим

$$\begin{aligned}dU &\leq 0 \quad (S, V = \text{const}) ; \\dH &\leq 0 \quad (S, P = \text{const}) ; \\dF &\leq 0 \quad (T, V = \text{const}) ; \\dG &\leq 0 \quad (T, P = \text{const}) .\end{aligned}\tag{4.12}$$

Написанные неравенства представляют собой условия самопроизвольного протекания процессов в термодинамических системах:

В системе могут самопроизвольно протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением термодинамических потенциалов (при условии постоянства соответствующих естественных переменных).

Следовательно, все самопроизвольные процессы ведут к уменьшению термодинамических потенциалов. Эти процессы прекратятся, когда потенциалы достигнут минимальных значений и система придёт в состояние равновесия. Математически эти условия равновесия запишутся:

$$\begin{aligned}dU &= 0, \quad d^2U > 0 \quad \text{при } S \text{ и } V = \text{const} ; \\dH &= 0, \quad d^2H > 0 \quad \text{при } S \text{ и } P = \text{const} ; \\dF &= 0, \quad d^2F > 0 \quad \text{при } T \text{ и } V = \text{const} ; \\dG &= 0, \quad d^2G > 0 \quad \text{при } T \text{ и } P = \text{const} .\end{aligned}\tag{4.13}$$

Наиболее важны для практического использования два последних условия. К этим условиям можно добавить условие максимума энтропии при равновесии

$$dS=0, d^2S<0 \text{ при } U \text{ и } V = \text{const}, \text{ или } H \text{ и } P = \text{const}.$$

На рис.4.2 представлено изменение трёх критериев направления процесса и состояния равновесия системы (S , G и F). Видно, что в состоянии равновесия системы (точки B) все три функции достигают экстремального значения: энтропия - максимума, а энергии Гиббса и Гельмгольца - минимума. Линии AB соответствуют необратимому самопроизвольно идущему процессу, а линии BC - несамопроизвольному процессу, для осуществления которого необходимо сообщить энергию извне.

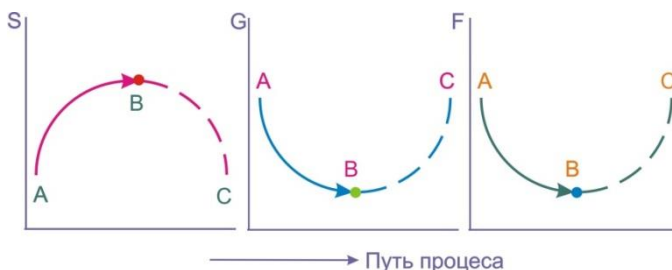


Рисунок 4.2 – Изменение энтропии, энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании процесса

4.3 Уравнения Гиббса – Гельмгольца

Рассмотрим энергию Гиббса как функцию температуры и давления:

$$G = f(T, P), \quad (4.14)$$

а энергию Гельмгольца как функцию температуры и объёма:

$$F = f(T, V). \quad (4.15)$$

Выразим полные дифференциалы функций G и F через частные производные:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP, \quad (4.16)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (4.17)$$

С другой стороны

$$dG = -SdT + VdP, \quad (4.18)$$

$$dF = -SdT + PdV. \quad (4.19)$$

Сравнивая эти уравнения, получаем

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

Полученные соотношения позволяют вывести ряд важных уравнений химической термодинамики. Приращение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца выражается равенствами:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S; \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Но в соответствии с полученными нами соотношениями

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S$$

Следовательно,

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \text{и} \quad \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \quad (4.21)$$

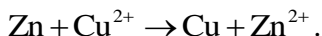
Эти уравнения называются уравнениями Гиббса - Гельмгольца. Они позволяют выявить температурную зависимость работы, совершаемой при прохождении какого-либо процесса. Действительно, при $V, T = \text{const}$ $\Delta F = -A'_M$, $\Delta U = Q_V$; при $P, T = \text{const}$ $\Delta G = -A'_M$, $\Delta H = Q_P$. Отсюда

$$A'_M = -Q_V + T\left(\frac{\partial A'_M}{\partial T}\right)_V \quad \text{и} \quad A'_M = -Q_P + T\left(\frac{\partial A'_M}{\partial T}\right)_P. \quad (4.22)$$

Следует подчеркнуть, что Q_V и Q_P относятся к полностью неравновесному процессу, в котором работа равна нулю. Отличная от нуля работа может быть получена в равновесном процессе. Оба процесса проводятся между одними и теми же

начальным и конечным состояниями. Таким образом, **уравнения Гиббса - Гельмгольца устанавливают связь между тепловыми эффектами неравновесных процессов и максимальными работами равновесных процессов.**

Рассмотрим применение уравнений Гиббса - Гельмгольца на примере работы гальванического элемента, в котором протекает реакция



Полезная работа в этом процессе достигает максимальной величины, если его провести обратимо, включая, например, в цепь встречную ЭДС, бесконечно мало отличающуюся от ЭДС нашего элемента. Работа переноса электрического заряда равна $A = nF \cdot E$, где n - валентность иона, F - постоянная Фарадея, E - электродвижущая сила элемента. Эта работа получается за счёт химической реакции, которая в данном случае проводится термодинамически обратимо. Можно эту же реакцию провести полностью необратимо, просто растворяя цинковую пластинку и восстанавливая медную. Тогда $A = 0$. Теплота, которая выделяется (поглощается) в этом процессе, равна $Q_p = \Delta H$. Уравнение Гиббса - Гельмгольца для данного процесса запишется:

$$nFE = -Q_p + T \left(\frac{\partial nFE}{\partial T} \right)_p, \quad (4.23)$$

откуда

$$E = -\frac{Q_p}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (4.24)$$

т.е. уравнение Гиббса-Гельмгольца позволяет определить зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры.

4.4 Понятие о третьем законе термодинамики

В 1906 г. В.Нернстом была высказана гипотеза о том, что для конденсированных систем не только при абсолютном

нуле, но и вблизи него значения энергии Гиббса и теплоты реакции равны между собой. Эта гипотеза получила название **тепловой теоремы Нернста**:

$$\Delta G = Q_p. \quad (4.25)$$

Следовательно, первые производные, представляющие собой тангенсы углов наклона касательных к осям координат, должны быть равны между собой

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (4.26)$$

Экспериментально установлено, что при очень низких температурах свойства конденсированных систем перестают зависеть от температуры. Поэтому, общая касательная кривых $Q_p = f(T)$ и $\Delta G = \varphi(T)$ должна идти параллельно оси температур

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (4.27)$$

Из тепловой теоремы Нернста можно получить ряд важнейших следствий. Например, известно, что . Следовательно, можно сказать, что при абсолютном нуле алгебраическая сумма теплоёмкостей конденсированных систем равна нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0. \quad (4.28)$$

Это положение Нернст распространил и на сами теплоёмкости:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0. \quad (4.29)$$

Можно показать, что при абсолютном нуле температуры изменение энтропии и сама энтропия конденсированных тел равны нулю. Выводы из положений тепловой теоремы обращают её в закон, который носит название третьего закона термодинамики. В формулировке Нернста этот закон звучит следующим образом:

В любом изотермическом процессе, проведённом при абсолютном нуле температуры, изменение энтропии системы равно нулю

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (4.30)$$

Из тепловой теоремы Нернста следует, что в области абсолютного нуля не происходит теплообмена системы с окружающей средой и что ряд функций системы U , H , F , G , C_p , C_v и другие не зависят от температуры. Следовательно, ещё не достигнув $T=0$, система приходит в такое состояние, что достижение абсолютного нуля становится невозможным.

В соответствии с этим, одна из формулировок **третьего закона термодинамики** может быть следующей:

Невозможно охладить систему до температуры абсолютного нуля путём отвода тепла; абсолютный ноль недостижим.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Напишите выражения для энергий Гиббса и Гельмгольца и поясните, являются ли эти функции функциями состояния системы.
- 2 Дайте определение понятия "термодинамический потенциал". Напишите все выражения, которые связывают между собой термодинамические потенциалы.
- 3 Напишите выражения для полных дифференциалов четырёх термодинамических потенциалов.
- 4 Какой физический смысл имеют выражения для полных дифференциалов термодинамических потенциалов.
- 5 Напишите математические условия самопроизвольности процессов.
- 6 Приведите математические условия равновесия.
- 7 Выведите уравнения Гиббса-Гельмгольца.
- 8 Какой физический смысл имеют уравнения Гиббса-Гельмгольца?

- 9 Сформулируйте тепловую теорему Нернста.
- 10 Сформулируйте третий закон термодинамики.

РАЗДЕЛ 5 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Вопросы

- 5.1 Понятие о химическом потенциале
- 5.2 Константа химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции
- 5.3 Влияние внешних условий на химическое равновесие
- 5.4 Химическое равновесие в гетерогенных системах

5.1 Понятие о химическом потенциале

При рассмотрении взаимосвязи между термодинамическими потенциалами и параметрами системы предполагалось, что масса системы неизменна. Тогда для определения состояния системы достаточно было задать две независимые переменные величины (например, P и T , V и S и т.п.). В химических же реакциях состав системы меняется, часто вещество переходит из одного агрегатного состояния в другое. В этом случае в число независимых переменных нужно включать ещё состав смеси.

Термодинамические потенциалы каждой части такой системы могут быть представлены как функции двух переменных и числа молей всех веществ, входящих в систему. Например:

$$U = f(S, V, n_1, n_2 \dots n_k), \quad G = f(P, T, n_1, n_2 \dots n_k). \quad (5.1)$$

Полный дифференциал энергии Гиббса можно записать в этом случае следующим образом:

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{dG}{dp}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{dG}{dn_1}\right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{dG}{dn_2}\right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots$$

и

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} dn_i. \quad (5.2)$$

Частная производная энергии Гиббса по числу молей какого-либо компонента при неизменном числе молей всех остальных компонентов и при $P, T = \text{const}$, называется **химическим потенциалом** данного компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} . \quad (5.3)$$

С учётом этого соотношения выражение для полного дифференциала энергии Гиббса примет вид:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (5.4)$$

Если реакция протекает при постоянных P и T , то

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (5.5)$$

После интегрирования получаем

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i$$

и

$$G_i = \mu_i n_i , \quad (5.6)$$

т.е. химический потенциал чистого вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества.

При равновесий $dG=0$ и из уравнения (5.5) получаем

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 . \quad (5.7)$$

Это уравнение называется **уравнением Гиббса-Дюгема** и является общим условием равновесия в системе с переменным количеством компонентов при постоянных температуре и давлении.

Аналогичные рассуждения можно провести не только для энергии Гиббса, но и для внутренней энергии, энтальпии и энергии Гельмгольца. В этих случаях: можно записать

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} . \quad (5.8)$$

Таким образом, химический потенциал может быть выражен через частную производную любого термодинамического потенциала при постоянных значениях соответствующих независимых переменных и числах молей всех веществ (кроме одного) по числу молей компонента, количество которого меняется.

Очень часто химический потенциал представляют в виде

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln P, \quad (5.9)$$

где $\mu^{\circ}(T)$ - стандартный химический потенциал идеального газа.

Химический потенциал можно также выразить через концентрацию. Так как для идеальных газов $P = c \cdot R \cdot T$, то

$$\mu = \mu_1^{\circ}(T) + RT \ln c. \quad (5.10)$$

Постоянные μ° и μ_1° связаны между собой соотношением

$$\mu_1^{\circ}(T) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln RT. \quad (5.11)$$

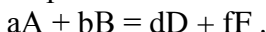
5.2 Константа химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции

Все химические реакции в той или иной мере обратимы, т.е. не идут до конца, до полного превращения исходных веществ в продукты. В реакционной смеси всегда происходят как прямая, так и обратная реакции. По мере расходования исходных веществ скорость прямой реакции падает; по мере накопления продуктов возрастает скорость обратной реакции. Когда эти скорости сравниваются, установится динамическое равновесие: не будет происходить ни накопления, ни расходования исходных веществ и продуктов. Суммарная скорость прямой и обратной реакции будет равна нулю. Подобное равновесие называется **химическим равновесием**.

Условием химического равновесия является общее условие термодинамического равновесия в системе - уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0.$$

Пусть в системе, содержащей идеальные газы А, В, D и F, протекает химическая реакция:



Здесь a, b, d и f - стехиометрические коэффициенты. Рассчитаем изменение энергии Гиббса этой реакции. С учетом уравнения (5.5)

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{исх}} = (G_D + G_F) - (G_A + G_B) = d\mu_D + f\mu_F - a\mu_A - b\mu_B. \quad (5.12)$$

Учитывая, что $\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln P$, получаем

$$\Delta G = d\mu_D^{\circ} + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_D + f\mu_F^{\circ} + f \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_F - a\mu_A^{\circ} - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_A - b\mu_B^{\circ} - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_B. \quad (5.13)$$

В этом соотношении P'_A , P'_B , P'_D и P'_F - парциальные давления компонентов А, В, D и F в произвольный момент времени (эти давления по мере протекания реакции меняются: уменьшаются для веществ А и В и увеличиваются для веществ D и F).

Очевидно, что алгебраическая сумма стандартных значений химических потенциалов есть не что иное, как стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG° и с учетом этого

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P'_D{}^d P'_F{}^f}{P'_A{}^a P'_B{}^b}. \quad (5.14)$$

Если химическая реакция достигла состояния равновесия, то энергия Гиббса реакции равна нулю: $\Delta G = 0$, поэтому

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{P'_D{}^d P'_F{}^f}{P'_A{}^a P'_B{}^b}. \quad (5.15)$$

Здесь P_A , P_B , P_D , и P_F уже не произвольные парциальные давления, а парциальные давления веществ А, В, D и F в момент установления равновесия, т.е. постоянные для данных условий величины. Следовательно, величина, стоящая под знаком логарифма,

гарифма, есть величина постоянная. Она обозначается K_p и называется **константой химического равновесия**

$$K_p = \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}. \quad (5.16)$$

С учётом этого

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5.17)$$

Окончательно, для энергии Гиббса данной химической реакции можно записать

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b} \right). \quad (5.18)$$

Полученное соотношение называется уравнением **изотермы химической реакции**. По этому уравнению можно рассчитать изменение энергии Гиббса для превращения указанных выше количеств исходных веществ в продукты при $P, T = \text{const}$. Если известна константа равновесия химической реакции, легко оценить знак выражения, стоящего в скобках в правой части уравнения. Если первый член этого выражения больше второго, реакция будет идти самопроизвольно слева направо, так как для этого процесса $\Delta G < 0$. В противном случае самопроизвольно будет протекать обратная реакция.

Если химическая реакция протекает в идеальном растворе, т.е. при $V, T = \text{const}$, то удалённость реакции от равновесия определяется величиной энергии Гедьмгольца химической реакции ΔF и путём аналогичных рассуждений можно получить следующие соотношения:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C = -RT \ln \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (5.19)$$

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (5.20)$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b}. \quad (5.21)$$

В этих уравнениях ΔF^0 - стандартная энергия Гельмгольца химической реакции, K_C - константа химического равновесия, выраженная через равновесные концентрации C_i веществ, C'_i - концентрации веществ в произвольный момент времени. Последнее уравнение также носит название **уравнения изотермы химической реакции**.

Константы K_p и K_C связаны друг с другом простым соотношением. Поскольку $P_i = C_i \cdot R \cdot T$, то

$$K_p = \frac{(C_D RT)^d (C_F RT)^f}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = K_C (RT)^{d+f-a-b} . \quad (5.22)$$

Из этого соотношения видно, что $K_p = K_C$, когда реакция идёт без изменения числа молей в газовой фазе, т.е. когда $d+f=a+b$.

Величина константы равновесия позволяет ответить на вопрос о направлении протекания химической реакции. Так, если константа равновесия больше единицы, это означает, в соответствии с уравнением изотермы реакции, возможность самопроизвольного протекания реакции слева направо. Если же $K < 1$, то реакция будет протекать самопроизвольно в обратном направлении.

5.3 Влияние внешних условий на химическое равновесие

Изменение внешних условий, при которых система находится в равновесии, приводит к изменению параметров системы, т.е. к сдвигу химического равновесия. Для качественного определения направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются правилом:

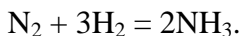
Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, т.е. изменить условия, при которых система находилась в равновесии, то в

системе начнут протекать процессы, ослабляющие оказанное воздействие.

Это правило называется **принципом Ле-Шателье-Брауна**. Рассмотрим влияние концентрации, температуры и давления на сдвиг химического равновесия.

Из выражения для константы равновесия K_c можно сделать вывод о том, что увеличение концентраций продуктов реакции (D и F) приведёт к увеличению скорости обратной реакций, т.е. равновесие сдвинется в направлении образования исходных веществ. Увеличение концентраций исходных веществ приведёт к смещению равновесия в направлении протекания прямой реакции.

При изменении общего давления в равновесной смеси парциальные давления всех участников реакции изменяются в одинаковое число раз. Если в реакции число молей газов не изменяется, как, например, в реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, то состав смеси останется равновесным, т.е. равновесие не сместится. Если же число молей газов изменяется, то состав смеси в результате изменения давления станет неравновесным. Направление смещения равновесия в этом случае зависит от того, увеличилось или уменьшилось число молекул газов. Рассмотрим, к примеру, реакцию



Все участники этой реакции газы. Пусть в равновесной смеси увеличили общее давление (резко сжали смесь). Равновесие нарушится, в системе должны начаться процессы, которые приведут к уменьшению давления. Но давление пропорционально числу ударов молекул о стенки, т.е. числу молекул. Из уравнения реакций видно, что в результате протекания прямой реакций число молекул газов уменьшается, а в результате обратной - увеличивается. Следовательно, уменьшение общего давления произойдёт, если равновесие сдвинется в направлении протекания прямой реакций. При уменьшении общего давления в равновесной смеси равновесие в рассматриваемой

реакций сместится в направлении протекания обратной реакции, приводящей к увеличению числа газовых молекул, т.е. к увеличению давления.

Для установления направления смещения равновесия при изменении температуры воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца (см. раздел 4).

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p.$$

Подставим в это уравнение уравнение изотермы реакции

$$\Delta G = -RT(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b})$$

Учитывая, что значения текущих давлений P'_i от температуры не зависят, получим

$$-RT(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}) = \Delta H + T[-RT(\frac{d \ln K_p}{dT})_p - R \ln K_p + R \ln \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}].$$

После сокращений получим

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (5.23)$$

Полученное уравнение называется уравнением **изобары химической реакции**. Аналогичным путём получается уравнение **изохоры химической реакций**:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (5.24)$$

Уравнения изобары и изохоры химической реакций позволяют предвидеть и оценивать (качественно и количественно) зависимость константы равновесия от температуры и направление смещения равновесия. Если, $\Delta H > 0$ (реакция эндотермическая), то $d \ln K_p / dT > 0$. Это значит, что с ростом температуры равновесие сместится в сторону прямой реакции и константа равновесия возрастет.

Если $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), то $d \ln K_p / dT < 0$ и равновесие сдвигается в сторону обратной реакции.

Вообще при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры - в сторону экзотермической реакции. Если же $\Delta H = 0$, то равновесие при изменении температуры не сдвигается. Например, в системе



при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной (эндотермической) реакции, а при понижении температуры - в сторону прямой реакции.

Чтобы определить изменение константы равновесия при изменении температуры на конечную величину, нужно проинтегрировать уравнения изобары и изохоры химической реакции. При условии постоянства ΔH и ΔU (это справедливо при небольшом изменении температуры) получаем:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \text{ и } \ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B'. \quad (5.25)$$

Здесь B и B' - константы интегрирования.

Из этих уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ представляет собой прямую линию (рис. 5.1). Если известны константы равновесия для нескольких температур, то построив график $\ln K_p = f(1/T)$, можно определить константу интегрирования и тепловой эффект реакции.

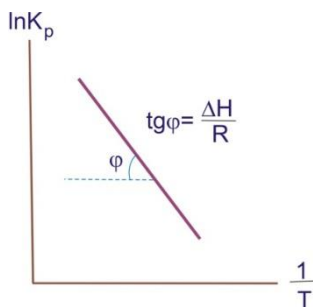


Рисунок 5.1– Зависимость $\ln K_p = f(1/T)$

5.4 Химическое равновесие в гетерогенных системах

Гетерогенными реакциями называются реакции, в которых реагирующие вещества находятся в двух или нескольких фазах, не образующих между собой растворов. При определении давления системы, в которой происходит гетерогенная реакция, кроме давления веществ, находящихся в газовой фазе, учитывают давление паров жидких и твёрдых веществ.

Над жидкими и твёрдыми фазами при постоянной температуре всегда находится насыщенный пар, давление которого постоянно и не зависит от количества вещества, находящегося в жидкой или твёрдой фазе, так как по мере расходования пара вещества из твёрдой или жидкой фазы вновь образуется насыщенный пар равного по величине давления.

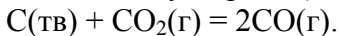
Таким образом, при протекании гетерогенной реакции в системе изменяются парциальные давления лишь тех веществ, которые находятся в газообразном состоянии.

Следовательно, при определении константы равновесия гетерогенной реакции можно воспользоваться формулами для констант равновесия гомогенных реакций, опустив сомножители, относящиеся к жидким или твёрдым фазам.

Рассмотрим для примера реакцию разложения карбоната кальция



и реакцию образования оксида углерода (II)



Запишем для этих реакций значения констант равновесия, выраженные через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{P(\text{CaO}) \cdot P(\text{CO}_2)}{P(\text{CaCO}_3)} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{P^2(\text{CO})}{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{C})}.$$

В этих соотношениях величины $P(\text{CaCO}_3)$, $P(\text{CaO})$ и $P(\text{C})$, т.е. парциальные давления карбоната кальция, оксида кальция

и углерода при заданной температуре, постоянны. Тогда константы равновесия для приведённых гетерогенных реакций соответственно равны

$$K_p = P(\text{CO}_2) \text{ и } K_p = P^2(\text{CO})/P(\text{CO}_2).$$

Все остальные соотношения, полученные нами для описания химического равновесия, справедливы и для гетерогенных реакций.

Вопросы для самоподготовки

1. Дайте определение понятию "химический потенциал компонента смеси". Как он связан с энергией Гиббса?
2. Напишите все возможные формулы определения химического потенциала.
3. Выведите уравнения изотермы химической реакции для P , $T = \text{const}$ и для V , $T = \text{const}$.
4. Напишите выражения для константы химического равновесия в гомогенной и гетерогенной системах.
5. Какую размерность имеет константа химического равновесия для процессов в газовой фазе и в растворе?
6. Сформулируйте принцип Ле-Шателье-Брауна в общем виде.
7. Сформулируйте принцип Ле-Шателье-Брауна для определения направления смещения равновесия при изменении общего давления газовой смеси.
8. Сформулируйте принцип Ле-Шателье-Брауна для определения направления смещения равновесия при изменении температуры.
9. Выведите уравнения изобары и изохоры химической реакции в дифференциальной и интегральной формах.
10. Выведите выражение, связывающее K_p и K_C .

РАЗДЕЛ 6 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Вопросы

- 6.1 Фазовые переходы первого и второго рода
- 6.2 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса
- 6.3 Термодинамические условия фазового равновесия. Правило фаз

6.1 Фазовые переходы первого и второго рода

Как известно, в зависимости от внешних условий одно и то же вещество может находиться в различных фазах, соответствующих разным агрегатным состояниям вещества. Вещество может переходить из одной фазы в другую. Такой переход называется **фазовым переходом** или **фазовым превращением**.

Фазовый переход сопровождается рядом особенностей. В соответствии с характером этих особенностей фазовые переходы могут быть первого и второго родов. Фазовый переход, характеризующийся равенством энергий Гиббса сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объёма при переходе вещества из одной фазы в другую, называется фазовым переходом **первого рода**. Фазовые переходы первого рода сопровождаются выделением или поглощением теплоты, которая называется **скрытой теплотой** фазового превращения $\Delta N_{ф.п.}$ (температура остаётся неизменной, несмотря на подвод или отвод теплоты).

Примерами фазовых переходов первого рода являются испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, сублимация, а также переходы твёрдых веществ из одной кристаллической модификация в другую (переход серого олова в белое, графита в алмаз, моноклинной серы в ромбическую и т.п.).

Кроме фазовых переходов первого рода существуют фазовые переходы **второго рода**. Для них характерно не только равенство энергий Гиббса, но и равенство энтропии и объёмов, сосуществующих в равновесии фаз, т.е. отсутствие теплового эффекта процесса и изменения объёма при температуре превращения. Зато имеют место скачки физических величин, выраженных производными энтропии и объёма: теплоёмкость $C = T(dS/dT)_P$ и коэффициент термического расширения

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (6.1)$$

Примерами фазовых переходов второго рода являются переход вещества в сверхпроводящее состояние, переход парамагнетика в ферромагнетик, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Наибольший практический интерес представляют фазовые переходы первого рода. Остановимся подробнее на особенностях этих процессов.

6.2 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса отражает особенности фазовых переходов первого рода. Выведем это уравнение, рассматривая систему, в которой при постоянном давлении и температуре в равновесии находятся жидкость и её пар. Если испарить равновесным образом определённое количество (например, 1 моль) жидкости, то изменение внутренней энергии будет равно

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V$$

или

$$U_{\text{п}} - U_{\text{ж}} = T(S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}) - P(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}).$$

Отсюда,

$$U_{\text{п}} + PV_{\text{п}} - TS_{\text{п}} = U_{\text{ж}} + PV_{\text{ж}} - TS_{\text{ж}}$$

и

$$G_{\text{п}} = G_{\text{ж}}. \quad (6.2)$$

Если изменить температуру и давление системы, то молярные энергии Гиббса тоже изменятся и станут равны

$$G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} \text{ и } G_{\text{ж}} + dG_{\text{ж}} .$$

Изменение P и T проведём так, чтобы система в новом состоянии опять находилась в равновесии. Тогда

$$\begin{aligned} G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} &= G_{\text{ж}} + dG_{\text{ж}}, \\ dG_{\text{п}} &= dG_{\text{ж}}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

То есть, чтобы при изменении температуры и давления равновесие не нарушилось, изменение молярной энергии Гиббса (химического потенциала) пара должно равняться ее изменению для жидкости.

Используя выражение для дифференциала энергии Гиббса, получим

$$S_{\text{п}}dT + V_{\text{п}}dP = -S_{\text{ж}}dT + V_{\text{ж}}dP,$$

или

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})dP = (S_{\text{п}} - S_{\text{ж}})dT. \quad (6.4)$$

Учитывая, что испарение проводится при постоянной температуре, прирост энтропии при переходе жидкости в пар можно выразить через скрытую теплоту испарения

$$S_{\text{п}} - S_{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\text{и}}}{T} . \quad (6.5)$$

Принимая во внимание полученное соотношение, имеем

$$\Delta H_{\text{и}} = T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) \frac{dP}{dT}. \quad (6.6)$$

Это уравнение Клапейрона-Клаузиуса в дифференциальном виде. Его можно записать и для других фазовых переходов. Так, для сублимации

$$\Delta H_{\text{с}} = T(V_{\text{п}} - V_{\text{т}}) \frac{dP}{dT} \quad (6.7)$$

Для плавления

$$\Delta H_{\text{пл}} = T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}}) \frac{dP}{dT} \quad (6.8)$$

В общем случае любого фазового перехода

$$\Delta H_{\text{фн}} = T(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT} \quad (6.9)$$

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса даёт зависимость давления пара над жидкостью или твёрдым телом (равновесие жидкость - пар или твердое тело – пар) от температуры, или зависимость температуры плавления (равновесие твердое тело – жидкость) от давления. Эти зависимости обычно выражают в виде диаграмм состояния. В следующих разделах при рассмотрении диаграмм состояния мы будем использовать выведенные соотношения.

Для фазовых переходов с участием пара (испарение, сублимация, конденсация) полученное уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно преобразовать в более удобное для практического применения уравнение. Для этого необходимо сделать следующие допущения:

- 1 Пар считать идеальным газом, для одного моля которого $PV = RT$.
- 2 Пренебречь молярным объёмом жидкого или твердого вещества по сравнению с молярным объёмом пара.
3. Пренебречь зависимостью теплоты фазового перехода от температуры (это справедливо для небольших интервалов температур).

Тогда для процесса испарения, например, можно записать

$$\Delta H_{\text{и}} = TV_{\text{п}} \frac{dP}{dT} \quad (6.10)$$

Но $V_{\text{п}} = RT/P$ и, следовательно

$$\Delta H_{\text{и}} = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT}$$

или

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{и}}}{RT^2} \quad (6.11)$$

Интегрируя это выражение в пределах от P_1 до P_2 и, соответственно, от T_1 до T_2 , получаем

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{и}}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} . \quad (6.12)$$

При интегрировании соотношения (6.11) в узком интервале температур получаем

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{и}}}{RT} + B . \quad (6.13)$$

Здесь B - постоянная интегрирования. Для процесса сублимации

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{с}}}{RT} + B' . \quad (6.14)$$

Уравнения (6.13) и (6.14) показывают, что логарифм давления пара над жидким и твердым веществами линейно зависит от обратной температуры (рис. 6.1). Наклон этих прямых определяется величиной теплоты фазового перехода. Так как $\Delta H_{\text{с}} > \Delta H_{\text{и}}$, прямая для твёрдого вещества идет круче прямой для жидкости. Точка пересечения этих прямых соответствует температуре плавления вещества.

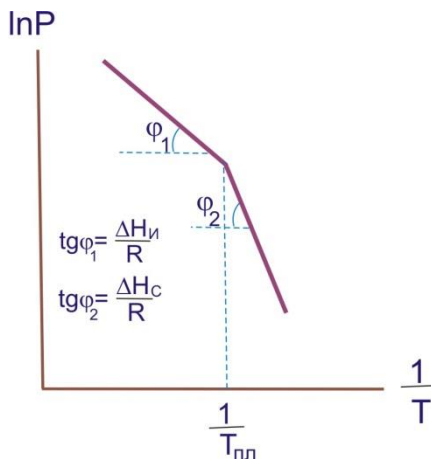


Рисунок 6.1– Зависимость $\ln P = f(1/T)$

Выведенные нами зависимости $\ln P = f(1/T)$ имеют большое практическое значение. С помощью таких уравнений рассчитывают значения давлений насыщенных паров над жидкими и твёрдыми веществами при разных температурах. Дело в том, что в справочниках по физической химии имеется довольно большое число данных по давлениям насыщенных паров в виде коэффициентов уравнения:

$$\lg P = -A/T + B. \quad (6.15)$$

Здесь $A = \frac{\Delta H}{2,303R}$, а P - давление насыщенного пара, выра-

женное в мм ртутного столба. При этом указывается температурный интервал, в котором выполняется эта зависимость. И если необходимо знать давление насыщенного пара над каким-либо веществом, совсем необязательно измерять это давление экспериментально, а следует лишь найти коэффициенты A и B в справочнике. Например, давление насыщенного пара над твёрдым $ZrCl_4$ находят с помощью уравнения

$$\lg P = -\frac{5370}{T} + 11,709 \quad (503-673 \text{ K}).$$

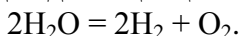
Откуда $\Delta H_c(ZrCl_4) = 102,7 \text{ кДж/моль}$.

6.3 Термодинамическое условие фазового равновесия. Правило фаз

Вспомним некоторые, уже известные нам, определения. Система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной. **Фазой** в термодинамике называется гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая одинаковый состав, физические и химические свойства, отделённая от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изменение свойств системы.

Компонентом системы называют всякое вещество, входящее в систему, которое из неё можно выделить и которое

может существовать независимо от системы. Специально выделяют понятие **независимого компонента**. Дело в том, что в системе могут протекать химические реакции и вещества системы не будут независимы. Число независимых компонентов равно числу компонентов минус число химических реакций, Их связывающих. Например, чистая вода при нормальных условиях - однокомпонентная система. При температурах порядка 1000°С происходит диссоциация воды по уравнению:



Здесь уже три вещества, но между ними протекает одна химическая реакция. Следовательно, система двухкомпонентна.

При описании многокомпонентных систем всегда требуется знать их состав. Существует много способов выражения состава систем. Наиболее удобным для описания состава многокомпонентных систем является выражение количеств компонентов в мольных долях. **Мольной долей** компонента системы называют отношение числа молей этого компонента к общему числу молей системы. Пусть, например, система состоит из трёх компонентов, число молей которых соответственно равно n_1 , n_2 и n_3 . Тогда для мольных долей X_i можно записать:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad X_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

Мольные доли компонентов связаны между собой уравнением

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1.$$

Для многокомпонентной системы

$$\sum_i X_i = 1. \quad (6.16)$$

Рассмотрим теперь равновесие между фазами, т.е. гетерогенное равновесие. Пусть в системе сосуществует Φ фаз, каждая из которых состоит из K компонентов. Система находится в гетерогенном равновесии, когда все фазы будут в термическом, механическом и химическом равновесии. Термическое равновесие выражается равенством температур во всех

фазах, механическое - давлений, химическое - равенством химических потенциалов.

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 = T_3 = \dots = T_{\Phi}, \\ P_1 &= P_2 = P_3 = \dots = P_{\Phi}, \\ \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \mu_3^1 = \dots = \mu_{\Phi}^1, \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \mu_3^2 = \dots = \mu_{\Phi}^2, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^k &= \mu_2^k = \mu_3^k = \dots = \mu_{\Phi}^k. \end{aligned} \tag{6.17}$$

Здесь верхним индексом обозначен номер компонента, а нижним - номер фазы. Соотношения (6.17) представляют собой термодинамические условия фазового равновесия.

Подсчитаем теперь число независимых переменных, входящих в уравнения (6.17) и число уравнений, связывающих эти переменные. В первых двух строчках – 2Φ переменных. Химический потенциал зависит от концентрации всех K компонентов. Однако независимыми будут только $(K - 1)$ компонентов, т.к. молярные доли всех компонентов в каждой фазе связаны уравнением $\sum X_i = 1$. Таким образом, химические потенциалы K компонентов в Φ фазах можно выразить при помощи $\Phi(K-1)$ переменных. Общее число переменных в равенствах (6.17) равно $2\Phi + \Phi(K-1)$.

Каждая строчка равенств (6.17) даёт $(\Phi - 1)$ уравнений. Число всех строчек равно $(K+2)$. Следовательно, число независимых уравнений равно $(\Phi - 1)(K+2)$. Число уравнений не может превышать число переменных, так как в противном случае уравнения будут либо следствиями друг друга, либо несовместимыми. Поэтому можно записать

$$2\Phi + \Phi \cdot (K-1) \geq (\Phi-1) \cdot (K+2),$$

откуда

$$\Phi \leq K+2. \tag{6.18}$$

Это одна из форм записи **правила Фаз**:

число фаз, находящихся в равновесии, меньше или равно числу компонентов плюс два.

Мы вывели правило фаз из соотношения числа переменных и числа уравнений. Если число переменных равно числу уравнений, то можно найти значения всех переменных, и все они будут иметь однозначное, определённое значение. Если же число уравнений меньше числа переменных, то нельзя найти значения всех переменных, можно найти только связь между ними. Например, если взять одно уравнение с двумя неизвестными $x + y = a$, то нельзя найти значения x и y в отдельности. Уравнение передаёт только связь между x и y . Произвольно можно менять одну переменную, вторая же будет принимать вполне определённое значение, определяемое уравнением. Другими словами, существует одна степень свободы. Если бы было три переменных и одно уравнение, то можно было бы менять произвольно две переменные, т.е. иметь две степени свободы, и т.д.

В общем случае число степеней свободы равно разности между числом переменных и числом уравнений, их связывающих. Другим словами, число степеней свободы - это число переменных, которые можно изменять произвольно. Значения остальных переменных будут определяться из уравнений. Найдём в соответствии с этим число степеней свободы C , как разность между числом переменных и уравнений

$$C = 2\Phi + (K-1) \cdot \Phi - (\Phi-1) \cdot (K+2) \text{ или}$$

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

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только температура и давление, равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс два.

Это ещё одна, наиболее часто используемая, формулировка **правила Фаз**.

В частном случае, когда рассматривают систему при постоянном давлении или температуре, правило фаз приобретает вид:

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

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например электрические и магнитные поля, поле тяготения и др., то число внешних факторов n будет больше двух и

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

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т.е. число независимых переменных (давление, температура и концентрации компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и вид фаз остались без изменения.

При классификации систем их принято подразделять следующим образом:

- 1) по числу фаз: одно-, двух-, трёхфазные и т.д.;
- 2) по числу компонентов: одно-, двух-, трёхкомпонентные и т.д.;
- 3) по числу степеней свободы: инвариантные ($C=0$), моновариантные ($C=1$), бивариантные ($C=2$) и т.д.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определения фазовых переходов первого и второго рода. Приведите примеры.
- 2 Выведите уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процесса кристаллизации.
- 3 Выведите интегральное уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процесса сублимации.
- 4 Какое практическое значение имеют интегральные уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения и сублимации?
- 5 Дайте определения понятиям: “фаза”, “компонент”. Как классифицируют системы по числу фаз и компонентов?

- 6 Как рассчитывают мольные доли компонентов термодинамической системы? Чему всегда равна сумма мольных долей компонентов системы?
- 7 Сформулируйте условия фазового равновесия.
- 8 Сформулируйте правило фаз.
- 9 Каков физический смысл понятия “число степеней свободы”?
- 10 Приведите классификацию систем по числу степеней свободы.

РАЗДЕЛ 7 ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Вопросы

- 7.1 Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния воды
- 7.2 Двухкомпонентные системы. Понятие о физико-химическом анализе
- 7.3 Диаграммы состояния простейших двухкомпонентных систем

7.1 Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния воды

Однокомпонентная система состоит из индивидуального вещества, которое может существовать в различных агрегатных состояниях (твёрдом, жидком, парообразном) и в различных твёрдых состояниях - полиморфных модификациях (сера ромбическая и моноклинная, олово белое и серое и т.д.).

Состояние однокомпонентных систем определяют две независимые переменные, обычно температура и давление. Все другие переменные являются функциями этих двух. Таким образом, диаграмма состояния однокомпонентной системы изображается на плоскости.

В качестве примера однокомпонентных систем рассмотрим диаграмму состояния воды. Важность знания свойств этой системы определяется хотя бы тем, что вода является самым распространённым растворителем и большинство промышленных процессов протекают в водных растворах.

Согласно правилу фаз максимальное число фаз, находящихся в равновесии, для однокомпонентной системы равно трём. В этом случае система инвариантна и на диаграмме дол-

жна изображаться точкой (тройная точка О на рис.7.1). В точке О в равновесии находятся три фазы: лёд, жидкая вода, водяной пар. Такая система может существовать только при определённых температуре и давлений ($P = 4,579 \text{ мм рт.ст.} = 609 \text{ Па}$, $T = 0,01^\circ\text{C} = 273,16 \text{ К}$). Если изменить в этой точке одну из переменных, то исчезнет одна из фаз. Например, если увеличить температуру, то исчезнет твёрдая фаза. Следует отметить, что, пока фаза не исчезнет, температура не изменится.

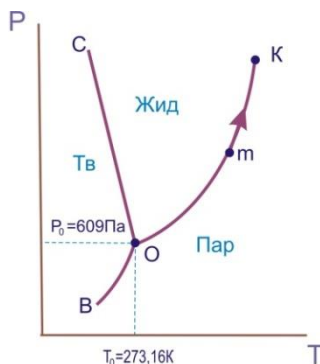


Рисунок 7.1– Диаграмма состояния воды

После исчезновения твёрдой фазы останется двухфазная система жидкость - пар. Она моновариантна, следовательно, изображается линией. Линия ОК отображает равновесие жидкость - пар. В этой системе можно менять либо давление, либо температуру, и всё равно система будет оставаться двухфазной. Если увеличивать температуру, то давление будет автоматически увеличиваться так, что фигуративная точка m будет двигаться вверх по кривой ОК. Фигуративной точкой называется любая точка на диаграмме, характеризующая параметры системы в целом.

При дальнейшем повышении температуры линия ОК закончится в точке К - критической точке, выше которой жидкость не может существовать. Поскольку система изображает-

ся точкой - она инвариантна. Следовательно, в критической точке в равновесии находятся три фазы: жидкость, пар и за- критическая фаза (иногда говорят – газ).

Если в тройной точке отводить от системы тепло, то исчезнет жидкость. Система станет двухфазной: лед - пар. Она моновариантна (кривая ОВ). Наклон кривых ОК и ОВ может быть найден из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, которое описывает зависимость давления пара от температуры. Для равновесий жидкость - пар и твёрдое тело - пар можно использовать приближённую форму этого уравнения:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{и}}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{с}}{RT^2} .$$

Поскольку теплота сублимации больше теплоты испарения, кривая ОВ идет круче кривой ОК.

Если в тройной точке попытаться увеличить давление (например, уменьшая объём системы), то это приведёт к конденсации пара. Пока не исчезнет весь пар, давление будет постоянным. Кривая СО описывает двухфазную моновариантную систему твёрдое тело - жидкость. Это, по сути дела, кривая зависимости температуры плавления воды от внешнего давления. Её наклон также определяется уравнением Клапейрона-Клаузиуса, но теперь нужно брать точную его форму, так как молярные объёмы жидкости и твердого тела близки друг к другу:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_{ж} - V_{т})} .$$

Таким образом, наклон кривой ОС (знак производной dP/dT) будет определяться разностью $V_{ж}-V_{т}$. Для воды молярный объём твёрдой фазы больше молярного объема жидкой фазы, поэтому производная меньше нуля и кривая ОС наклонена влево. Это аномалия (то же наблюдается у чугуна и висмута), у большинства веществ $V_{ж}-V_{т}>0$ и соответствующая кривая наклонена вправо.

Если взять какую-либо двухфазную моновариантную систему, например, жидкость - пар (точка m), и при постоянной температуре изменять давление, то исчезнет ещё одна фаза: при повышении давления - пар, при понижении - жидкость. Таким образом, приходим к однофазной системе с двумя степенями свободы. Система бивариантна. Она изображается областями плоскости, лежащими между кривыми. Область ВОК - область пара, СОК - жидкости, ВОС - твёрдой фазы.

Нами рассмотрена неполная диаграмма состояния воды. На самом деле при значительном повышении давления у воды появляются новые кристаллические модификации, и, следовательно, новые тройные точки (всего у льда в настоящее время различают шесть кристаллических модификаций).

В качестве примера однокомпонентной системы, в которой существуют несколько кристаллических модификаций, рассмотрим серу. Диаграмма состояния серы приведена на рис.7.2.

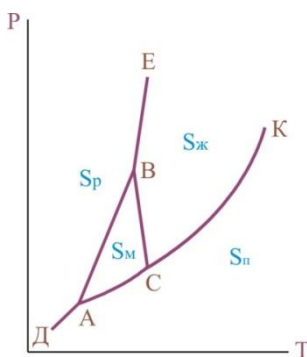


Рис.7.2– Диаграмма состояния серы

Сера может находиться в четырёх фазах: парообразной S_p , жидкой S_l и двух кристаллических (ромбическая сера S_p и моноклинная сера S_m). Линии на диаграмме характеризуют: СК - моновариантную, двухфазную систему жидкость - пар; АС - равновесие сера моноклинная - пар; ДА - равновесие сера ром-

бическая - пар; ВС - равновесие жидкость – сера моноклинная (зависимость температуры плавления моноклинной серы от давления); ВЕ - равновесие жидкость - сера ромбическая (зависимость температуры плавления ромбической серы от давления); АВ - равновесие двух твёрдых фаз (зависимость температуры перехода серы ромбической в серу моноклинную от давления).

7.2 Двухкомпонентные системы. Понятие о физико-химическом анализе

Свойства двухкомпонентных систем можно описать тремя независимыми переменными, например, P , T и X_1 . Мольная доля второго компонента X_2 зависима, так как $X_1 + X_2 = 1$. Следовательно, состояние двухкомпонентной системы графически изображается в трёхмерном пространстве. Согласно правилу фаз, в двухкомпонентной системе могут одновременно находиться не более четырех равновесных фаз. В такой системе будет $C = 2 - 4 + 2 = 0$ степеней свободы, это инвариантная система, она изображается точкой в пространстве трёх измерений, которая называется четверной точкой.

Если изменить одну из переменных, то исчезнет одна из фаз и получится трёхфазная система с одной степенью свободы. На диаграмме она изображается линией. Таких линий с каждой четверной точкой сопряжено четыре, т.к. исчезнуть может любая из четырёх фаз.

Если в трёхфазной моновариантной системе изменять произвольно две переменные, то исчезнет ещё одна фаза и возникнет двухфазная система, имеющая $C = 2 + 2 - 2 = 2$ степени свободы. Это бивариантная система, которая на диаграмме состояния изображается поверхностью. Таких, поверхностей, сопряжённых, с данной четверной точкой, может быть шесть.

Если в любой двухфазной системе изменять произвольно три переменные, то исчезнет ещё одна фаза и система ста-

нет однофазной. Она будет иметь $C=2+2-1=3$ степени свободы, т.е. будет тривариантной. С четверной точкой будут сопряжены четыре такие системы.

Пространственное расположение всех этих возможных систем на трёхмерной диаграмме состояния представить довольно сложно. На практике обычно рассматривают более простые случаи, когда P или T постоянны, или когда давление играет малую роль, как, например, в жидких и твёрдых фазах, т.е. в конденсированных системах. В этих случаях правило фаз имеет вид $C=K-\Phi+I$. Тогда остаются две независимые переменные (например, T и X) и диаграмму состояния в этом случае можно изобразить на плоскости.

Изучение двухкомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи физико-химического анализа. В основе физико-химического анализа лежит изучение зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы и факторами, определяющими её равновесие. В качестве изучаемых свойств могут быть выбраны: тепловые, электрические, оптические, механические и др. Найденные из опыта зависимости изображают в виде диаграмм состояния состав - свойство. Свойство обычно откладывают по оси ординат, а состав - по оси абсцисс. При этом удобно использовать две оси ординат.

Одним из наиболее распространённых видов физико-химического анализа является термический анализ, представляющий собой метод определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. На рис. 7.3. показан принцип построения диаграммы состояния при помощи термического анализа. На рис. 7.3а, представлены кривые охлаждения расплавов или растворов различного состава. По кривым охлаждения построена диаграмма состояния двухкомпонентной системы (рис. 7.3б).

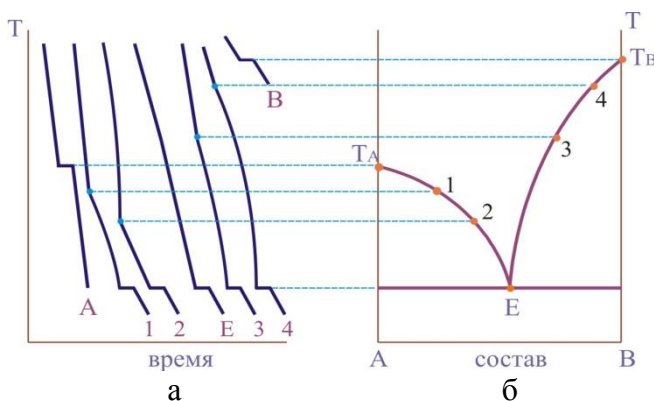


Рисунок 7.3 – Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения

7.3 Диаграммы состояния простейших двухкомпонентных систем

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных систем с конденсированными фазами относятся диаграммы: 1) с эвтектикой; 2) с конгруэнтноплавящимся химическим соединением; 3) с инконгруэнтноплавящимся химическим соединением; 4) с ограниченной и неограниченной растворимостью в твёрдой и жидкой фазах.

Из правила фаз следует, что для двухкомпонентной системы с конденсированными фазами при постоянном давлении число степеней свободы равно $S=3-\Phi$. При этом число равновесных фаз не может быть больше трёх (при $S=0$), а число степеней свободы не может быть больше двух (при $\Phi=1$).

1 Системы с эвтектикой

Диаграмма состояния такой системы приведена на рис.7.4, она рассматривается для расплава. Всё сказанное о ней справедливо также для раствора.

Температуры плавления чистых компонентов А и В отмечены точками T_A и T_B . Кривая $T_A E T_B$, показывающая зави-

симось температуры кристаллизации (плавления) от состава расплава, называется линией **ликвидуса**.

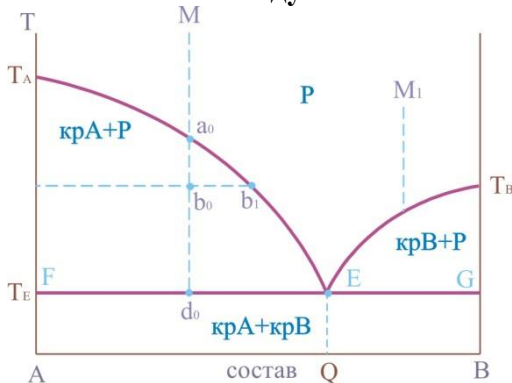


Рисунок 7.4 – Диаграмма состояния системы с эвтектикой

Точка E показывает температуру и состав расплава, который находится в равновесии одновременно с кристаллами веществ A и B. Она называется **точкой эвтектики**. Смесь кристаллов A и B, которая одновременно выпадает при температуре T_E, называется **твёрдой эвтектикой**. Твёрдая эвтектика состоит из двух твёрдых фаз (кристаллов A и B).

Линия FEG называется линией **солидуса**. Ниже этой линии расположена гетерогенная область кристаллов A и B. На самой линии солидуса система состоит из трёх фаз - кристаллов A и B и расплава состава Q.

Выше линии ликвидуса расположена область расплава, ниже линия солидуса - смесь кристаллов A и B. Точки внутри треугольников T_AEF и T_BEG соответствуют гетерогенным системам, состоящим из расплава и кристаллов A или из расплава и кристаллов B, соответственно.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой M. В этой точке имеем бивариантную систему ($\Phi=1$, $C=3-1=2$), т.е. можно менять произвольно и те-

температуру и состав системы и все равно система останется однофазной.

При понижении температуры до точки a_0 начинается выпадение первых кристаллов вещества А. При этом система становится двухфазной и моновариантной ($C=3-2=1$). Это означает, что можно менять только один параметр (температуру или состав) так, чтобы система оставалась двухфазной. При понижении температуры, например, состав расплава будет меняться по кривой T_{AE} .

Если систему охладить до температуры, отвечающей точке b_0 , то в результате выделения из расплава некоторого количества кристаллов вещества А расплав обогатится компонентом В. Хотя в этой точке система продолжает оставаться двухфазной моновариантной. Состав расплава определяется точкой b_1 .

При температуре, соответствующей точке d_0 , из расплава начинают выделяться кристаллы компонента В и система становится трёхфазной, инвариантной. Значение $C=0$ говорит о том, что три данные фазы (расплав и кристаллы компонентов А и В) могут находиться в равновесии только при вполне определённых условиях, когда температура равна эвтектической температуре T_E , а расплав имеет эвтектический состав (точка Е). Ни температуру, ни состав расплава нельзя менять произвольно, не меняя числа фаз.

Процесс кристаллизации в точке d_0 при температуре T_E заканчивается полным застыванием жидкого расплава. В системе остаются две твёрдые фазы (кристаллы А и В) и число степеней свободы $C=3-2=1$. Это означает, что температура может меняться произвольно, так как состав фаз перестал быть переменным.

Если охлаждать расплав, заданный фигуративной точкой M_1 , то в отличие от описанных процессов, при достижении линии ликвидуса начнут выкристаллизовываться кристаллы компонента В.

2 Системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

В ряде случаев при затвердевании из расплава кристаллизуются химические соединения. При этом система, конечно, остаётся двухкомпонентной. Эти соединения могут быть достаточно устойчивы, так что они будут плавиться как индивидуальное вещество, т.е. конгруэнтно.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой образуется конгруэнтно плавящееся химическое соединение, представлена на рис.7.5. Компоненты А и В образуют химическое соединение АВ. Этому составу отвечает максимум на линии ликвидуса. Как можно видеть, диаграмма разбивается на две простые диаграммы с эвтектикой, т.е. имеются две отдельные диаграммы: А - АВ и АВ - В. Анализ отдельных, диаграмм приводит к точно таким же результатам, как это описано в предыдущем подразделе. Остановимся на особенностях.

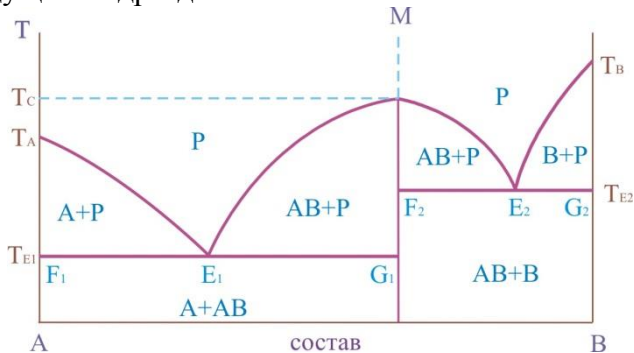


Рисунок 7.5 – Диаграмма состояния системы с конгруэнтно-плавящимся химическим соединением

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой М и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося химического соединения АВ. При этом составе число независимых компонентов равно единице, так как система может быть образована из одного химического соедине-

ния АВ. При температуре T_c из расплава выпадают кристаллы АВ и число степеней свободы становится равно $C=1-2+1=0$, т.е. система инвариантна и кристаллизуется при постоянной температуре.

3 Системы с инконгруэнтно, плавящимся химическим соединением

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты А и В могут образовать соединение АВ, плавящееся инконгруэнтно, т.е. с разложением, приведена на рис.7.6. Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение АВ устойчиво только ниже температуры T_c . При охлаждении расплава состава М в точке a_0 , находящейся на линии ликвидуса, начнётся выделение из расплава кристаллов компонента В. В интервале температур между точками a_0 и b_0 система является двухфазной ж моновариантной: $C=3-2=1$.

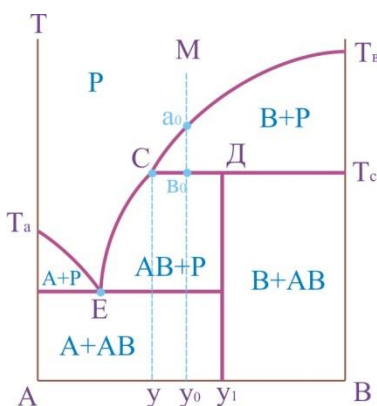


Рисунок 7.6 – Диаграмма состояния системы с инконгруэнтно-плавящимся химическим соединением

В точке b_0 при температуре T_c начинается и продолжается кристаллизация соединения АВ, состав которого соответствует точке y_1 . При этом в равновесии находятся три фазы: расплав, кристаллы АВ и В. Число степеней свободы равно ну-

лю: $C=3-3=0$, что указывает на постоянство температуры T_C , состава расплава y (точка С) и состава химического соединения y_1 (точка Д).

Чтобы состав расплава не изменялся, одновременно с кристаллизацией АВ ранее выпавшие кристаллы В должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента В в расплаве. Точка С называется точкой **перитектики**. В перитектической точке, так же как и в эвтектической, в равновесии находятся расплав и две твёрдые фазы. Однако процессы при охлаждении трёхфазной системы существенно различаются. В эвтектической точке одновременно выпадают две твёрдые фазы, а в перитектической точке одна твёрдая фаза выпадает, а другая растворяется.

Процесс охлаждения в точке v_0 заканчивается растворением всех ранее выпавших кристаллов В. Остаётся двухфазная система, состоящая из расплава и кристаллов АВ. Число степеней свободы $C=3-2=1$. Температура при охлаждении двухфазной системы понижается и из расплава выпадают кристаллы АВ. При этом каждой температуре соответствует определённый состав расплава (кривая СЕ). Дальнейшее охлаждение расплава описывается диаграммой состояния А - АВ с эвтектикой.

4 Системы с твёрдыми растворами

До сих пор рассматривались системы, в которых из расплава всегда кристаллизовалась твёрдая фаза определённого состава: это были либо чистые компоненты, либо химические соединения. Однако это далеко не всегда так. Часто из расплава выпадает твёрдая фаза переменного состава - твёрдые растворы. Твёрдыми растворами называют однородные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов.

Твёрдые растворы могут образовываться двумя путями: либо атомы второго компонента размещаются в междуузлиях кристаллической решётки первого компонента, либо они могут замещать атомы первого компонента в узлах кристаллической

решётки. Первый тип растворов называется твёрдыми растворами внедрения, второй - твёрдыми растворами замещения.

Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов А и В в жидком и твёрдом состояниях представлена на рис.7.7.

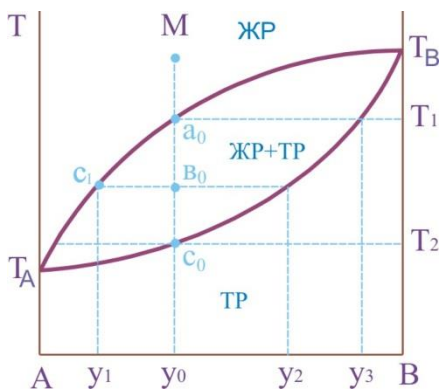


Рисунок 7.7 – Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

Ниже линии солидуса $T_{A_0}T_B$ находится область существования твердых растворов. Выше линии ликвидуса $T_{A_1}T_B$ расположена область жидких растворов. Между линиями ликвидуса и солидуса находится область равновесного сосуществования жидких и твердых растворов. Рассмотрим охлаждение расплава, обозначенного фигуративной точкой М. В этой точке система бивариантна ($C=3-1=2$). При температуре T_1 в точке a_0 начинается кристаллизация твёрдого раствора и образуется двухфазная система, состоящая из расплава состава y_0 и твёрдого раствора состава y_3 . В интервале температур T_1-T_2 , число степеней свободы системы равно единице и каждой температуре соответствуют определённые составы жидкого и твёрдого растворов. Например, система состава y_0 в фигуративной точке b_0 состоит из двух фаз: жидкого раствора состава y_1 и твёрдого

раствора состава y_2 . Массы находящихся в равновесии фаз можно найти с использованием правила рычага:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \text{ и } m_1 + m_2 = m_0,$$

Здесь m_0 - исходная масса системы, m_1 и m_2 - массы жидкого и твёрдого растворов.

Полное затвердевание расплава произойдёт при температуре T_2 . При этом состав y_0 твёрдого раствора (точка c_0) соответствует составу y_0 исходного расплава (точка a_0). Отметим, что на диаграмме нет ни одной точки, где в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю.

Кроме представленной диаграммы, встречаются диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом виде. Две такие диаграммы представлены на рис.7.8.

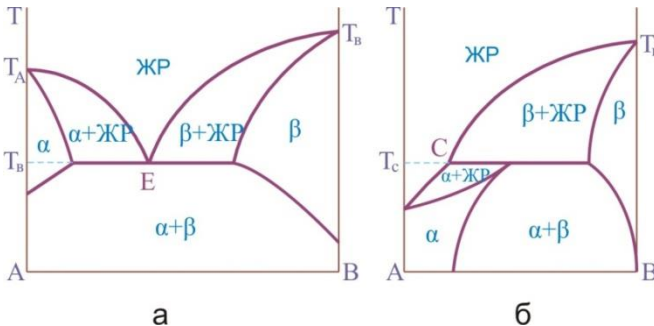


Рисунок 7.8 – Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии

Не проводя анализ этих диаграмм, уточним, что в обоих случаях образуются два типа твёрдых растворов (α и β). В системе а твёрдые растворы α и β плавятся без разложения, а в системе б твёрдый раствор α существует лишь при температурах, меньших T_c (разница такая же, как и между системами с кон-

груэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями).

5 Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе

Многие жидкости смешиваются в любых пропорциях. Таковы смеси с водой этанола, ацетона, уксусной кислоты, смеси бензола с толуолом и гексаном и многие другие. В других случаях жидкости растворяются лишь частично, образуя два насыщенных раствора: раствор первой жидкости во второй и раствор второй жидкости в первой. На рис. 7.9 приведена диаграмма состояния системы анилин – вода, компоненты которой обладают ограниченной взаимной растворимостью.

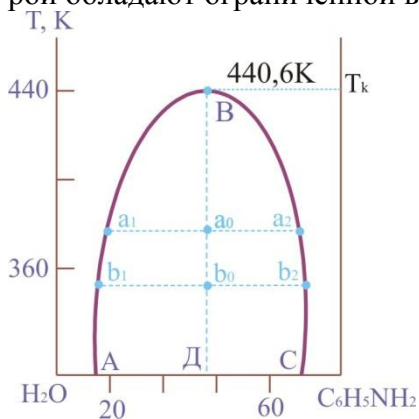


Рисунок 7.9 – Диаграмма состояния системы «вода-анилин»

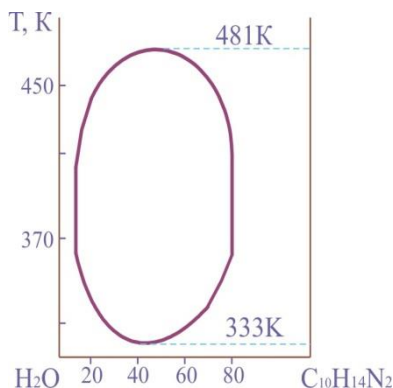


Рисунок 7.10 – Диаграмма состояния системы «вода-никотин»

Кривая АВ показывает зависимость состава вводного слоя от температуры, кривая ВС - зависимость состава анилинового слоя от температуры. С ростом температуры увеличивается взаимная растворимость воды и анилина и оба слоя становятся одинаковыми по составу. Кривые сливаются в точке В. Температура, выше которой обе жидкости смешиваются в лю-

бых соотношениях, называется **верхней критической температурой растворения**.

За пределами кривой ABC находится область однофазных систем (растворов), внутри кривой - область расслаивания. Например, в точке a_0 система состоит из двух слоев: водного слоя состава a_1 , и анилинового слоя состава a_2 . Внутри кривой $\Phi=2, C=1$; вне кривой – $\Phi=1, C=2$.

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через минимум, то температура T_K называется **нижней критической температурой растворения**.

Имеются такие системы, у которых наблюдается и верхняя и нижняя критические температуры растворения (рис.7.10).

Критическую температуру растворения на кривой расслаивания определяют, пользуясь правилом прямолинейного диаметра Алексева. Согласно этому правилу середины линий (коннод), соединяющих фигуративные точки сопряжённых растворов (a_1 и a_2 , v_1 и v_2 на рис.7.9), лежат на прямой линии (ВД) проходящей через верхнюю или нижнюю критическую точку растворения.

Мы рассмотрели лишь простейшие двухкомпонентные системы. Многие двухкомпонентные системы имеют более сложные диаграммы состояния, которые представляют собой комбинацию из нескольких простых диаграмм.

Описание и диаграммы состояния трёх- и более компонентных систем можно найти в специальной литературе.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Какое максимальное число фаз может находиться в равновесии в однокомпонентной системе? Сколько степеней свободы имеет система в этом случае?
- 2 От чего зависит число тройных точек на диаграмме состояния однокомпонентной системы?

- 3 Нарисуйте и проанализируйте диаграмму состояния воды.
- 4 Нарисуйте диаграмму состояния серы. В чём принципиальное отличие этой диаграммы от диаграммы состояния воды?
- 5 Как строят диаграммы состояния двухкомпонентных систем?
- 6 Нарисуйте и проанализируйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой, если между компонентами не образуются химические соединения.
- 7 Нарисуйте и проанализируйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с конгруэнтноплавящимся химическим соединением.
- 8 Нарисуйте и проанализируйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с инконгруэнтноплавящимся химическим соединением.
- 9 Нарисуйте и проанализируйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с твёрдыми растворами.
- 10 Нарисуйте и проанализируйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе.

РАЗДЕЛ 8. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопросы

- 8.1 Закон Рауля и отклонения от него
- 8.2 Диаграммы состояния. Перегонка жидкостей
- 8.3 Криоскопия и эбулиоскопия
- 8.4 Растворимость газов в жидкостях

8.1 Закон Рауля и отклонения от него

Раствором называют твердую, жидкую или газообразную гомогенную систему, состоящую из нескольких веществ, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

В растворе двух веществ различают растворитель и растворенное вещество. Растворителем является то вещество, которое в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Если это справедливо для обоих компонентов, то растворителем является вещество, относительное количество которого больше.

Мы рассмотрим некоторые свойства жидких растворов неэлектролитов, т.е. веществ, которые в растворах не диссоциируют на ионы и поэтому не проводят электрический ток.

Если есть раствор, то сложно следить за изменением его термодинамических свойств, исследуя сам раствор. С этой целью проще использовать пар, который находится в равновесии с раствором. Поскольку при равновесии $\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$, то можно определить химический потенциал жидкого раствора, определяя химический потенциал равновесной смеси паров над раствором. Этот потенциал будет связан с давлением (см. раздел 6). В общем случае пар над жидким раствором нескольких компонентов также содержит все компоненты. Общее давление пара будет равно сумме парциальных давлений компонентов.

В простейшем случае растворов подобных веществ, например, бензола и толуола, смеси спиртов и т.д. парциальное давление любого компонента над раствором будет пропорционально его мольной доле в растворе.

Для первого компонента (растворителя)

$$P_1 = k \cdot X_1, \quad (8.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, X_1 – мольная доля растворителя в растворе. Но при $X_1 = 1$ $P_1 = P_1^0$, следовательно,

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1 \quad (8.2)$$

Тут P_1^0 – давление пара над чистым растворителем. Полученное выражение, является записью **закона Рауля**, который может быть сформулирован следующим образом:

парциальное давление пара какого-либо компонента над раствором пропорционально мольной доле этого компонента в растворе и давлению пара чистого компонента $P_i = P_i^0 \cdot X_i$.

Подставляя в уравнение (8.2) $X_1 = 1 - X_2$, получаем

$$P_1 = P_1^0(1 - X_2)$$

и

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2 \quad (8.3)$$

В соответствии с этой формулой закон Рауля можно сформулировать по-другому:

относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

Графическая зависимость (8.2) приведена на рис. 8.1. Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются идеальными растворами. Пар над раствором может при этом быть не идеальным, а раствор идеальным.

Общее давление пара над раствором P будет линейной функцией от мольной доли любого из компонентов раствора:

$$\begin{aligned}
 P &= P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot X_2 = X_1(P_1^0 - P_2^0) + P_2^0 = \\
 &= X_2(P_2^0 - P_1^0) + P_1^0.
 \end{aligned}
 \tag{8.4}$$

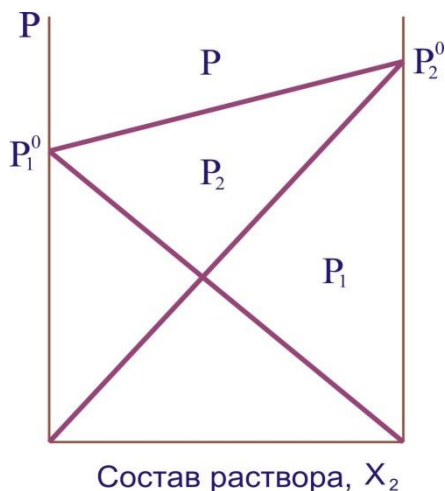


Рисунок 8.1– Иллюстрация закона Рауля

Иная зависимость будет, если рассматривать общее давление как функцию состава пара. Обозначая мольную долю в паре через Y , получаем для второго компонента (растворенного вещества):

$$Y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 \times X_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)X_2}
 \tag{8,5}$$

Вынесем за скобки в знаменателе P_1^0 и обозначим $P_2^0/P_1^0 = a$, получим

$$Y_2 = \frac{a \times X_2}{1 + (a-1)X_2}. \quad (8.6)$$

Мы пришли к важному выводу, что состав пара и состав жидкости в общем случае не совпадают. Только когда $a = 1$, (т.е. $P_1^0 = P_2^0$), $Y = X$. На рис. 8.2 приведена зависимость состава пара (Y_2) от состава раствора для различных величин a . Решив уравнение (8.6) относительно X_2 и подставив эту величину в выражение для общего давления, получаем зависимость общего давления от состава пара:

$$P = P_1^0 + \frac{(P_2^0 - P_1^0) \times Y_2}{a - (a-1) \times Y_2}. \quad (8.7)$$

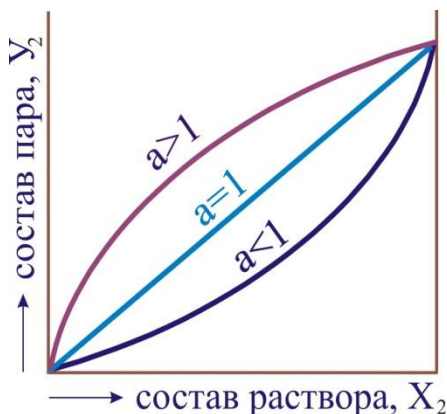


Рисунок 8.2– Зависимость состава пара от состава раствора

На рис. 8.3 приведены зависимости общего давления от состава раствора и пара. Линия $P = f(X)$ называется линией жидкости, линия $P = f(Y)$ - линией пара. Выше линии жидкости расположена область жидкости, ниже линии пара - область пара. Между ними - область гетерогенного равновесия жидкости и пара. Пересечение изобары с этими линиями определяет составы раствора и пара, которые находятся в равновесии при данном давлении.

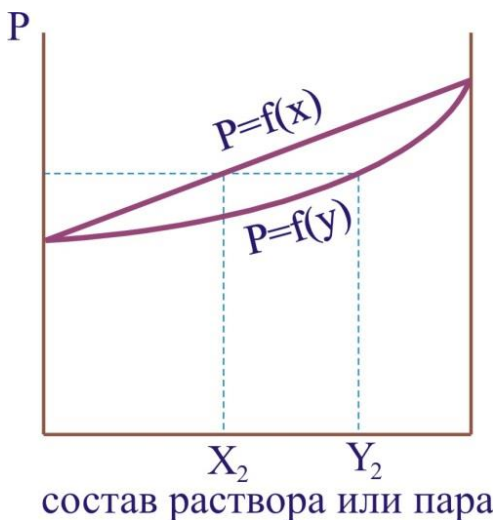


Рисунок 8.3— Зависимость давления пара от состава раствора и пара

Реальные растворы, с которыми приходится работать на практике в большей или меньшей степени отличаются по свойствам от идеальных растворов. В реальных растворах наблюдаются положительные или отрицательные отклонения от идеальности. При положительных отклонениях кривые давления пара идут выше прямых, присущих идеальным растворам (рис. 8.4а). По отрицательных отклонениях наблюдается обратная картина (рис. 8.4б). Кроме того, образование реальных растворов сопровождается изменением объема и выделением или поглощением тепла.

Отклонение связано со многими причинами. Важнейшая из них - изменения в межмолекулярном взаимодействии при образовании раствора. Обозначим молекулы одного компонента через А, другой через В. До образования раствора были только взаимодействия А - А и В - В. При образовании раствора часть из них заменяется на взаимодействие А - В.

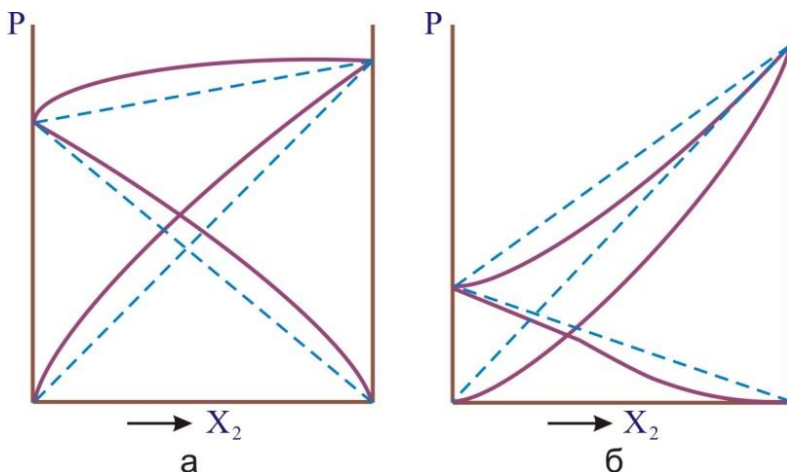


Рисунок 8.4 – Отклонения от закона Рауля: а – положительные; б – отрицательные.

Если энергия взаимодействия различных молекул по абсолютной величине меньше энергии взаимодействия одинаковых, то на образование раствора нужно затратить тепло, т.е. тепло будет поглощаться, объем раствора увеличиваться и будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля. Наоборот, если энергия взаимодействия различных молекул больше, чем одинаковых, то при образовании раствора тепло будет выделяться, объем уменьшаться и будут наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля.

Из рис. 8.4 следует, что в области малых концентраций второго компонента кривая парциального давления пара первого компонента близка к прямой для идеального раствора, т.е. такой чрезвычайно разбавленный раствор подчиняется закону Рауля. Такие растворы называют идеально разбавленными растворами.

8.2. Диаграммы состояния. Перегонка жидкостей

Обратимся опять к диаграммам зависимости общего давления пара над раствором от состава раствора и состав пары. При наличии отклонений от закона Рауля эти диаграммы могут иметь различный вид. Рассмотрим простейший случай небольшого положительного отклонения. На рис. 8.5а кривая 1 показывает зависимость давления пара от состава раствора, кривая 2 - от состава пара (сравните с рис. 8.3). Выше кривой 1 (кривая жидкости) - область жидкости ниже кривой 2 (кривая пары) - область пара. Между кривыми - область гетерогенного сосуществования жидкости и пара. Можно строить и другие диаграммы, например, диаграмму зависимости температуры кипения раствора от состава при постоянном давлении (рис.8.5б).

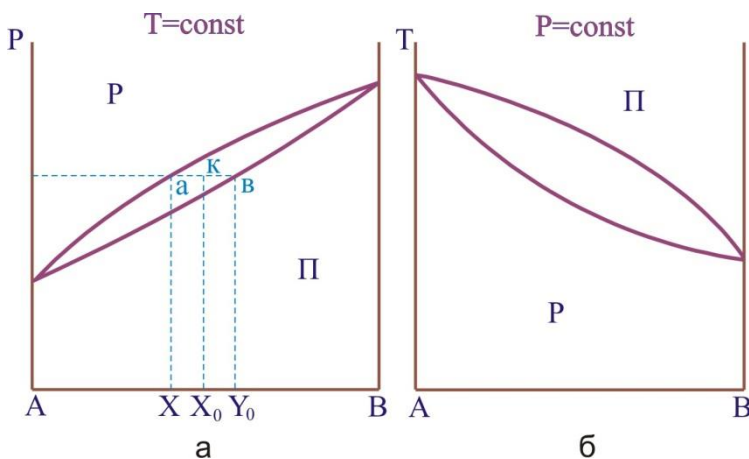


Рисунок 8.5– Диаграммы состояния раствора: а – при постоянной температуре; б – при постоянном давлении.

Поскольку температуры кипения ниже в более летучих компонентов, т.е. в тех, для которых более P^0 , то обе диаграмм-

мы взаимно обратны. Рассматриваемые диаграммы называются диаграммами состояния. Они характеризуют зависимость любого свойства системы от ее состава. Диаграммы состояния позволяют определить составы равновесных фаз (в нашем случае жидкого раствора и пара), а также количественное соотношение между фазами.

Последнее осуществляется с использованием правила рычага. Поясним его суть, используя диаграмму состояния, приведенной на рис. 8.5а. В точке К находится точка опоры, аК и Кв - плечи рычага. К точкам а и в приложены силы, пропорциональные массам жидкости (m_1) и пара (m_2). Произведение силы на длину плеча равно произведению другой силы на длину другого плеча и

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{аК}{Кв},$$

т.е. отношение масс пара и раствора обратно пропорционально расстояниям от точки, характеризующей систему, до кривых пара и жидкости.

Отличие составов жидкости и пара позволяет разделять растворы жидкостей путем их перегонки. В химической технологии это осуществляется путем проведения процесса ректификации. Рассмотрим физико-химические основы этого процесса. На рис. 8.6 приведена диаграмма состояния температура кипения - состав.

При нагревании и испарении исходного раствора, который обозначен точкой a_1 , состав постепенно меняется и характеризуется точками $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots, В$. Фракции равновесного пара $a_1', a_2', a_3' \dots a_n', \dots, В$ последовательно конденсируются, и образуются конденсаты (точки $a_1'', a_2'', v_1, \dots, a_n'', \dots, В$). Затем каждый конденсат опять перегоняется. Например, фракция v_1 , постепенно испаряется, а ее остатком является смесь состава $v_2, v_3 \dots, a_1, \dots, a_n, \dots, В$. А пар $v_1', v_2', \dots, a_2', a_3', \dots, В$ последовательно конденсируется и дает конденсаты $v_1'', v_2'', c_1, \dots, a_2'', v_1, \dots, a_1, \dots, a_n, \dots, В$. Каждый из них вновь перегоняется. Близ-

кие по составу фракции (средняя часть кривой) объединяются и фракционирование повторяется. В результате массы средних фракций постепенно уменьшаются, массы крайних фракций увеличиваются и образуются практически чистые компоненты А и В.

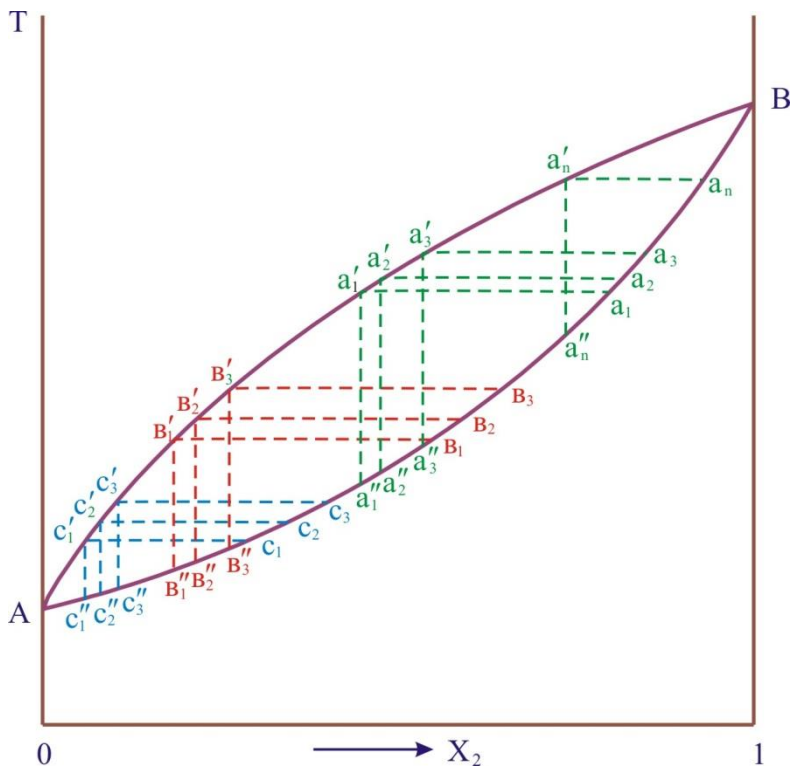


Рисунок 8.6– Ректификация легкой смеси

При ректификации операции конденсации и дистилляции автоматизируются. Аппараты, в которых происходит ректификация, называются ректификационными колоннами. В этих колоннах пар уходит из перегонного аппарата, конденсируется. Жидкость, образующаяся при конденсации, стекает по контактному устройству сверху вниз, а пар проходит из куба

снизу вверх. При достаточно большом количестве ступеней контакта можно получить практически чистые компоненты разделяемой смеси.

Если положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля приобретают значительных величин, то на диаграммах состояния могут возникнуть максимумы или минимумы. Возникновение таких экстремумов более вероятно для смесей жидкостей, имеющих близкие температуры кипения (рис. 8.7).

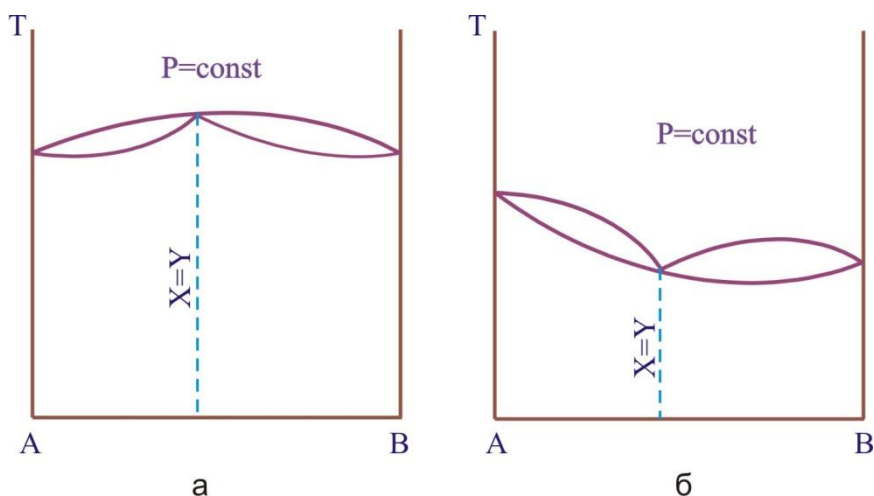


Рисунок 8.7– Диаграммы состояния с экстремумами:
а – максимум; б – минимум.

В экстремальных точках (максимумах или минимумах температуры кипения) жидкость и пар имеют одинаковый состав. На диаграммах кривые жидкость и пар сливаются, поэтому для экстремальных точек $X = Y$. Отсюда следует, что смеси, для которых возможен максимум или минимум температуры кипения на диаграмме состояния, нельзя разделить перегонкой. Перегонка всегда приводит к составу, имеющему экстремальную температуру кипения ($X = Y$) и разделение прек-

ращается. Далее раствор перегоняется как индивидуальная жидкость.

Смеси, соответствующие минимальной или максимальной температуре кипения, называются азеотропными смесями. Существование азеотропа в летучей смеси, как правило, нежелательно. Одним из средств устранения азеотропа является изменение внешнего давления и, следовательно, температуры кипения летучей смеси. При этом состав азеотропа и положение экстремальной точки на кривой температуры кипения меняются, и в некоторых случаях азеотроп вовсе исчезает. Так, например, при понижении давления над раствором этиловый спирт - вода от 101325 Па (760 мм рт. ст.) до 13300 Па (100 мм рт. ст.) Состав азеотропа меняется от 95,6 до 99,6% спирта.

Образование азеотропных смесей может быть использовано для разделения жидких растворов веществ с близкими температурами кипения. Речь идет о так называемой азеотропной перегонке, когда в разделяемый перегонкой раствор, вводят вещество, образующее с одним из компонентов азеотропную смесь с минимальной температурой кипения. В результате один компонент разделяемого раствора, образуется в чистом виде, а другой - в виде азеотропной смеси с специально введенным веществом. Например, при разделении мета-и пара-ксилолов ($T_{\text{кип}} = 139,1$ и $138,35^{\circ}\text{C}$) в смесь вводят метанол, который образует с пара-ксилолом азеотроп с $T_{\text{кип}} = 64^{\circ}\text{C}$. При перегонке такой системы с дистиллятом уходит азеотропная смесь пара-ксилола с метанолом, а кубовый остаток является практически чистым мета-ксилолом. Для отделения пара-ксилола от метанола в данном случае используют обычную водную отмывку, поскольку метанол хорошо растворяется в воде.

8.3 Криоскопия и эбулиоскопия

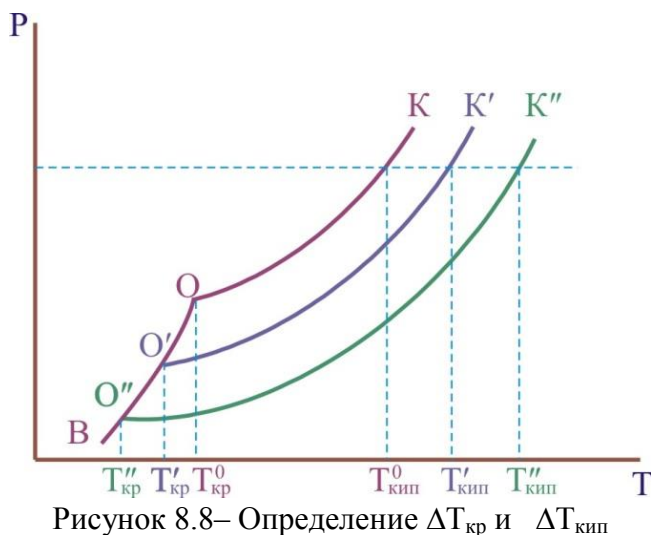
Остановимся теперь на важном следствии из закона Рауля. Оно касается температур кристаллизации и кипения разбавленных растворов неэлектролитов.

Рассмотрим разбавленные водные растворы. На рис. 8.8 приведены фрагменты диаграммы состояния воды (полную диаграмму см. на рис. 7.1). Чистая жидкость кристаллизуется (замерзает), когда давление пара над ней будет равно давлению пара над кристаллами этого вещества. Для воды это произойдет при температуре, соответствующей пересечения кривых ОК и ОВ, т.е. при температуре $T_{кр}^0$.

Если теперь добавлять в воду растворимое вещество, то давление пара растворителя над раствором согласно закону Рауля уменьшится по сравнению с давлением пара над чистой водой (кривая О'К'). Охлаждение разбавленного раствора вещества приводит к тому, что при определенной температуре, которая называется температурой кристаллизации раствора, из него начинает выделяться твердый растворитель. Кристаллизация растворителя начнется в точке, где давление пара растворителя над раствором равно давлению пара над твердым растворителем, т.е. в точке О'. Этой точке будет соответствовать более низкая температура кристаллизации $T'_{кр}$.

При добавлении следующего количества растворенного вещества произойдет дальнейшее понижение температуры кристаллизации до $T''_{кр}$. Таким образом, понижение температуры кристаллизации $\Delta T_{кр}^i = T_{кр}^0 - T_{кр}^i$ будет зависеть от концентрации раствора $\Delta T_{кр} = K \cdot c$, где K - криоскопическая константа растворителя; c - моляльная концентрация раствора. Криоскопическая константа характеризует понижение температуры кристаллизации растворителя при растворении в 1000 г его одного моля нелетучего вещества. Моляльная концентрация

характеризуется количеством молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя.



Жидкость кипит, когда давление пара над ней равно внешнему давлению. Из рис. 8.8 видно, что разбавленные растворы кипят при температурах более высоких, чем температура кипения чистого растворителя. Причем повышение температуры кипения зависит от концентрации раствора, т.е. $\Delta T_{кип} = E \cdot c$. Здесь E - эбулиоскопическая константа растворителя; c - моляльная концентрация раствора. Эбулиоскопическая константа характеризует повышение температуры кипения растворителя при растворении в 1000 г его одного моля нелетучего вещества.

Криоскопическая и эбулиоскопическая константы зависят только от природы растворителя. Как правило, их значения определяют экспериментально. В табл. 8.1 приведены значения K и E некоторых наиболее распространенных растворителей.

Таблица 8.1– Величины К и Е (К·кг·моль⁻¹) некоторых растворителей

Растворитель	К	Е
Вода	1,859	0,52
Бензол	5.12	2,53
Циклогексан	20,22	2,75
Четыреххлористый углерод	-	5,0

Полученные нами соотношения являются основой криоскопического и ебулиоскопического методов определения молекулярных масс нелетучих веществ. При этом они используются в виде

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M}, \quad (8.8)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m \times 1000}{m_1 \times M}. \quad (8.9)$$

Здесь m и m_1 - массы растворенного вещества и растворителя;
 M - молекулярная масса растворенного вещества.

8.4. Растворимость газов в жидкостях

Под растворимостью газов понимают количество газа, способного раствориться в единице объема жидкости при данной температуре. Теоретически идеальная растворимость газов определяется законом Рауля: $P_2 = P_2^0 \cdot X_2$ или $X_2 = P_2/P_2^0$, где X_2 - мольная доля растворенного газа. То есть мольная доля растворенного газа пропорциональна его давлению и идеальная растворимость газа не зависит от растворителя, а определяется только давлением пара растворенного вещества.

Для реальных растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля. Из рис. 8.9 видно, что в случае положительных

отклонений в области малых концентраций (малого содержания растворенного газа) кривая для растворителя практически сливается с прямой для идеального раствора, т.е. для растворителя выполняется закон Рауля: $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$.

Для растворенного газа в этой же области также наблюдается линейная зависимость давления пара от состава раствора, но коэффициент пропорциональности уже не равен давлению насыщенного пара растворенного газа:

$$P_2 = k \cdot X_2. \quad (8.10)$$

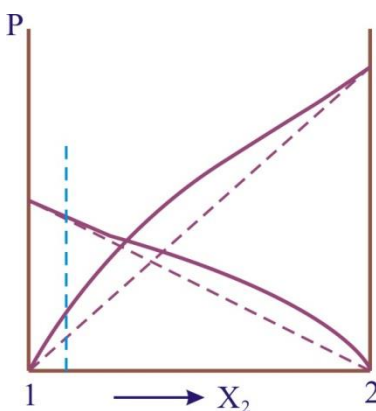


Рисунок 8.9– К пояснению закона Генри

Эта закономерность впервые была обнаружена в 1803 г. английским ученым У. Генри и называется законом Генри

при постоянной температуре растворимость газа в жидкости пропорциональна давлению этого газа над раствором.

Коэффициент пропорциональности k называется константой Генри; ее можно использовать для характеристики растворимости газов в жидкостях. В случае идеальной растворимости $k = P_2^0$. Для реальных растворов эта константа отличается от давления насыщенного пара растворенного газа.

В технологии процесс растворения газов в жидкостях называют абсорбцией, а растворимость газов в жидкостях принято характеризовать коэффициентом абсорбции α_i^t . Последний - это объем газа, приведённый к нормальным условиям, который растворяется в одном объеме жидкости при нормальном давлении и заданной температуре. Например, коэффициент абсорбции кислорода ацетоном при 20°C равен $\alpha^{20}(\text{O}_2) = 0,216$. Растворимость газов в жидкостях может характеризоваться и другими единицами.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определение понятию раствор. Как называются компоненты раствора?
- 2 Сформулируйте закон Рауля. Рассмотрите его смысл.
- 3 Нарисуйте графики, характеризующие положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.
- 4 Сформулируйте причины, по которым происходят отклонения свойств растворов от идеальности.
- 5 Нарисуйте диаграмму состояния раствора, проанализируйте ее.
- 6 Рассмотрите основные принципы, лежащие в основе ректификации растворов.
- 7 Приведите диаграммы состояния азеотропных растворов. В чем причина их образования. Как они используются на практике?
- 8 Рассмотрите основы криоскопии и эбулиоскопии.
- 9 С использованием диаграммы состояния воды покажите, что водные растворы неэлектролитов кипят при более высокой, а замерзают при более низкой температуре, чем вода.
- 10 Сформулируйте закон Генри и рассмотрите основные закономерности растворения газов в жидкостях.

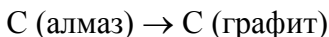
РАЗДЕЛ № 9 ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Вопросы

- 9.1 Понятие об энергии активации химической реакции
- 9.2 Основные понятия и определения химической кинетики
- 9.3 Кинетическая классификация гомогенных химических реакций
- 9.4 Способы определения порядка реакции

9.1 Понятие об энергии активации химической реакции

В предыдущих разделах мы изучили основные закономерности химических процессов с точки зрения химической термодинамики. Такой подход позволяет нам на основе изучения энергетических свойств системы и ее энтропии определить равновесное состояние, т.е. возможный конечный результат химического взаимодействия. При этом очень часто полученное из термодинамического рассмотрения заключение об осуществимости процесса не означает, что данная химическая реакция в действительности осуществится в рассматриваемых условиях. Например, нас интересует превращение одной кристаллической модификации углерода - алмаза - в другую его модификацию - графит.



Термодинамическое изучение такой системы показывает, что при стандартных условиях графит устойчивее алмаза: $G_{\text{гр}} = -1,71$ кДж/моль, $G_{\text{ал}} = 1,18$ кДж/моль. Поэтому в указанных условиях алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит, т.к. $\Delta G = G_{\text{гр}} - G_{\text{ал}} = -2,89$ кДж/моль. На самом деле, как мы знаем, этого превращения не происходит. Такое кажущееся противоречие теоретических расчетов и практических

наблюдений объясняется ограниченностью термодинамического метода, т.к. он рассматривает лишь начальное и конечное состояние системы.

Действительно, при обычных условиях свободная энергия графита меньше свободной энергии алмаза. Дело, однако, в том, что превращение кристаллической решетки алмаза в решетку графита обязательно проходит через какие-то промежуточные структуры, отличающиеся от обеих решеток (рис. 9.1).

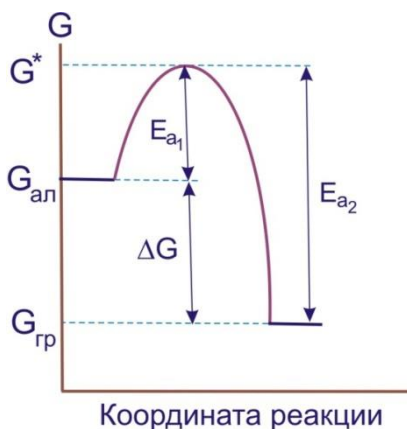
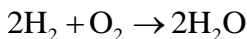


Рисунок 9.1– К определению энергии активации

Образование промежуточных структур связано с затратой энергии, достигающей G^* . Поэтому фактическое изменение энергии в процессе реакции изобразится кривой с максимумом. Высоту максимума по сравнению с энергией исходного вещества называют энергией активации данной химической реакции E_a . Иными словами, термодинамически возможный переход системы из начального состояния в конечное связан с преодолением энергетического барьера, затрудняющего реальное течение процесса, особенно при низких температурах.

Можно привести много примеров, когда термодинамически возможные процессы практически не совершаются из-за ничтожно малых скоростей. Так реакция взаимодействия водорода и кислорода



сопровождается очень большой убылью энергии Гиббса $\Delta G_{298} = -455,6$ кДж/моль, т.е. процесс должен идти самопроизвольно. Однако известно, что смесь этих газов (гремучая смесь) может пребывать сколь угодно долго без заметного образования воды. Дело опять же в высоком энергетическом барьере, в высокой энергии активации. Дадим определение этой величине. **Энергия активации** - это то избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должны обладать молекулы в момент столкновения, чтобы прореагировать. Эта избыточная энергия может быть в молекулах в различных формах. Это может быть: 1) повышенная кинетическая энергия поступательного или вращательного движения молекулы; 2) повышенная энергия внутримолекулярных колебаний атомов; 3) повышенная энергия движения электронов и т.д..

Как видно из рис. 9.1, энергии активации прямой (E_{a1}) и обратной (E_{a2}) реакций различны. Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ $E_{a1} = 166,0$ кДж/моль, а $E_{a2} = 185,6$ кДж/моль.

Из вышеизложенного ясно, что изучение химических систем с одной лишь термодинамической точки зрения недостаточно. Не менее важно изучение во втором аспекте - с точки зрения скоростей процессов и их механизмов, т.е. с точки зрения кинетики.

9.2 Основные понятия и определения химической кинетики

Скоростью химической реакции W называют изменение количества какого-либо вещества (либо исходного, либо

продукта) n_i в единицу времени t и в единице реакционного пространства R :

$$W = \pm \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt} . \quad (9.1)$$

Это выражение используют со знаком "плюс", когда скорость реакции определяют по изменению количества продукта реакции (которое положительно), или со знаком "минус", когда скорость реакции определяют по изменению количества какого-либо исходного вещества (которое отрицательно). И в том, и в другом случае скорость реакции остается положительной.

Приведенное определение скорости химической реакции является общим, оно справедливо для любых реакций. Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем ($R \equiv V$). Если же реакция гетерогенная и протекает на поверхности раздела фаз, то реакционным пространством является эта поверхность ($R \equiv S$).

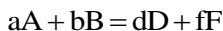
Наиболее теоретически описанными с точки зрения химической кинетики являются гомогенные реакции в изолированных или закрытых системах. Основные закономерности химической кинетики, поэтому, рассмотрим на примере таких систем. Это могут быть либо газовые реакции, либо реакции между растворами (при условии, что реагирующая смесь представляет собой одну фазу). В этом случае для скорости реакции можно записать

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} . \quad (9.2)$$

Если $V = \text{const}$, то, учитывая, что $n_i/V = C_i$, где C_i - концентрация какого-либо компонента, можно записать, что

$$W = \pm \frac{dC_i}{dt} . \quad (9.3)$$

Решим еще один принципиальный вопрос. Пусть в системе протекает гомогенная реакция с участием веществ А, В, D, F:

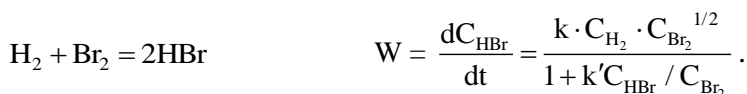


И пусть концентрации веществ соответственно равны C_A , C_B , C_D и C_F . Тогда для однозначного определения скорости реакции достаточно следить за изменением концентрации одного какого-либо вещества. Изменения концентраций всех остальных участников реакции можно найти из соотношения

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{a}{f} \frac{dC_F}{dt}. \quad (9.4)$$

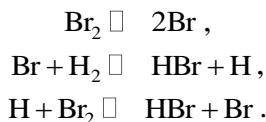
Введем понятие об элементарной реакции. Такой реакцией называется реакция, протекающая в соответствии с ее уравнением, т.е. за счет одновременного столкновения молекул, записанных в левой части уравнения. Следует сказать, что с этих позиций в элементарной реакции могут участвовать одна, две или, что встречается крайне редко, три молекулы. Элементарные реакции поэтому подразделяются на моно-, би- и тримолекулярные.

Математическое уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называют кинетическим уравнением данной химической реакции. Следует отметить, что по внешнему виду уравнения химической реакции нельзя сделать вывод об ее кинетическом уравнении (напомним, что в химической термодинамике по внешнему виду уравнения можно провести расчет различных величин, например, константы равновесия). Проиллюстрируем сказанное. Реакции водорода с парами йода или брома выражаются одинаковыми стехиометрическими уравнениями. Однако кинетические уравнения для них совершенно различны. Именно:



Это объясняется тем, что первая реакция протекает как элементарная, в то же время образование HBr происходит в

результате сложной ценной реакции, механизм которой можно представить так:

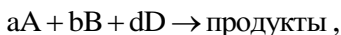


Таким образом, кинетическое уравнение химической реакции может быть установлено исключительно экспериментальным путем.

Основным законом химической кинетики является постулат, вытекающий из большого числа экспериментальных данных и выражающий зависимость скорости от концентрации. Этот закон, получивший название закона действующих масс, формулируется следующим образом.

Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Если эмпирическое уравнение реакции



то математическую формулу основного закона можно представить в виде

$$W = -\frac{dC_{\text{A}}}{dt} = kC_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} \cdot C_{\text{B}}^{n_{\text{B}}} \cdot C_{\text{D}}^{n_{\text{D}}} . \quad (9.5)$$

В этом уравнении коэффициент пропорциональности k не зависит от концентраций. Он очень различен для разных реакций и сильно зависит от температуры. Называют k константой скорости реакции. Физический смысл k легко найти положив $C_{\text{A}} = C_{\text{B}} = C_{\text{D}} = 1$ моль/л. Тогда $W=k$, т.е. k численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Показатели степеней n_{A} , n_{B} , n_{D} обычно являются положительными целыми числами, но бывают дробные и даже отрицательные показатели. Появление этих услож-

нений объясняется более или менее сложным механизмом реакции.

9.3 Кинетическая классификация гомогенных химических реакций

С точки зрения химической кинетики все элементарные реакции можно классифицировать на реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка. В отличие от молекулярности порядок реакции величина формальная и равная сумме показателей степеней в кинетическом уравнении. Из соотношения (9.5) общий порядок n данной реакции равен

$$n = n_A + n_B + n_D .$$

При этом величины n_A , n_B , n_D называются порядками реакции по веществам А, В и D (частными порядками). Следовательно общий порядок реакции равен сумме частных порядков.

Для элементарных реакций $n_A = a$, $n_B = b$, $n_D = d$. Возможны следующие типы кинетических уравнений элементарных реакций:

$n = 1$	$A \rightarrow$ продукты	$W = kC_A ;$
$n = 2$	$2A \rightarrow$ продукты	$W = kC_A^2 ,$
	$A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты	$W = kC_{A_1} \cdot C_{A_2} ;$
$n = 3$	$3A \rightarrow$ продукты	$W = kC_A^3 ,$
	$2A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты	$W = kC_{A_1}^2 \cdot C_{A_2} ,$
	$A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow$ продукты	$W = kC_{A_1} \cdot C_{A_2} \cdot C_{A_3} ;$
$n = 0$	$A \longrightarrow$ продукты	$W = k .$

Реакции нулевого порядка это реакции, которые протекают в избытке реагентов так, что изменение концентрации не влияет на скорость реакции.

Найдем основные кинетические характеристики и уравнения для гомогенных химических реакций различного порядка в закрытых системах при постоянстве объема и температуры.

1 Реакции нулевого порядка. Такие реакции редки. Примером реакции нулевого порядка является реакция разложения N_2O_5 в газовой фазе в присутствии твердого N_2O_5 , когда постоянная концентрация реагента в газовой фазе поддерживается постоянной за счет испарения твердого оксида. Для реакций нулевого порядка

$$W = -\frac{dC}{dt} = k. \quad (9.6)$$

Решим это уравнение, разделив переменные

$$dC = -kdt.$$

После интегрирования $\int dC = -\int kdt$ поручим

$$C = -kt + B,$$

где B - константа интегрирования. Найдем ее, учитывая начальное условие: в момент $t=0$ концентрация равна начальной $C = C_0$. Отсюда

$$C = C_0 - kt. \quad (9.7)$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем (рис. 9.2, а).

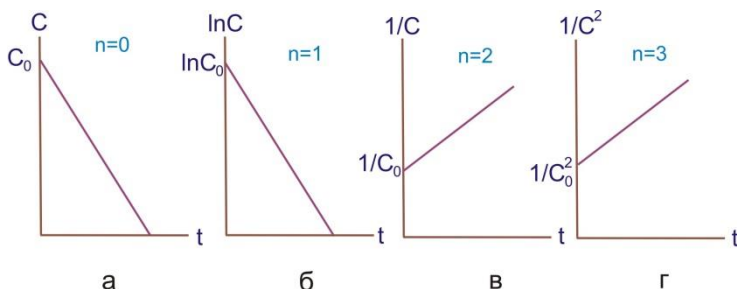


Рисунок 9.2 – Изменение концентрации со временем в реакциях нулевого (а), первого (б), второго (в) и третьего (г) порядков

Константу скорости реакции нулевого порядка можно вычислить по уравнению

$$k = \frac{1}{t}(C_0 - C). \quad (9.8)$$

Её размерность (моль/л) s^{-1} .

Наряду с константой скорости для характеристики реакций часто пользуются величиной, называемой временем полупревращения $\tau_{1/2}$. **Время полупревращения** - промежуток времени, в течение которого реагирует половина исходного количества вещества, т.е. при $t = \tau_{1/2}$ $C = C_0/2$. Отсюда

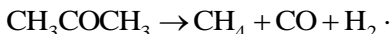
$$C_0 / 2 = C_0 - k\tau_{1/2} \text{ и} \\ \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (9.9)$$

Следовательно, для реакции нулевого порядка время полупревращения пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

2 Реакции первого порядка. К элементарным реакциям первого порядка относятся реакции, которые можно представить в виде:



Чаще всего это реакции разложения. Например, реакция разложения ацетона



Кинетическое уравнение для реакций первого порядка имеет вид

$$W = -\frac{dC}{dt} = kC. \quad (9.10)$$

Проинтегрируем его, разделив переменные

$$\int \frac{dC}{C} = -\int kdt, \\ \ln C = -kt + B.$$

Для определения постоянной интегрирования примем, что в начальный момент реакции $t=0$ концентрация исходного вещества была C_0 . Тогда

$$\ln C_0 = B.$$

Следовательно, $\ln C = -kt + \ln C_0$ или

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt,$$

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (9.11)$$

Это интегральная форма кинетического уравнения реакции 1-го порядка. Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность (время)⁻¹. Величина, обратная константе скорости реакции первого порядка имеет размерность времени и называется средней продолжительностью жизни отдельной частицы.

Для реакций первого порядка характерна линейная зависимость $\ln C$ от t (рис. 9.2, б).

Найдем время полупревращения для реакции первого порядка. Для $t = \tau_{1/2}$ $C = C_0/2$.

Поэтому

$$\begin{aligned} \ln \frac{C}{C_0} &= \ln \frac{C_0/2}{C_0} = -k\tau_{1/2}, \\ k\tau_{1/2} &= \ln 2. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

(9.12)

Видно, что время полупревращения определяется исключительно значением константы скорости. Так, для приведенной реакции разложения ацетона $k = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Следовательно

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{4,27 \cdot 10^{-4}} = 1580 \text{ с} = 26 \text{ мин } 20 \text{ с}.$$

$2A \rightarrow \text{продукты}$,

то кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2, \quad (9.13)$$

где C - концентрация вещества A . Интегрирование этого уравнения приводит к

$$\frac{1}{C} = kt + B.$$

При $t = 0$ $C = C_0$. Отсюда $B = \frac{1}{C_0}$, следовательно

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (9.14)$$

или

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}. \quad (9.15)$$

Для реакций второго порядка наблюдается линейная зависимость $1/c$ от t (рис. 9.2, б).

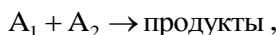
Размерность константы скорости реакции второго порядка (концентрация)⁻¹·(время)⁻¹, например, (моль/л)⁻¹·с⁻¹, т.е. в отличие от реакций первого порядка в размерности есть не только время, но и концентрация. Поэтому для реакций второго порядка (и выше) нельзя при расчетах заменять концентрацию на пропорциональные ей величины.

Для реакции второго порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}, \quad (9.16)$$

т.е. чем больше начальная концентрация, тем меньше время полупревращения.

Если в элементарной реакции второго порядка реагируют две различные частицы



причем концентрации веществ A_1 и A_2 разные, то

$$W = -\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dC_2}{dt} = kC_1 \cdot C_2. \quad (9.17)$$

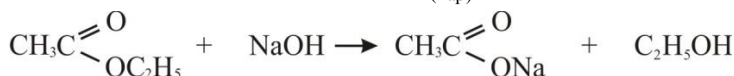
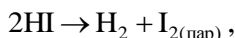
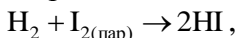
Учитывая, что $C_1 = C_{10} - X$ и $C_2 = C_{20} - X$, имеем

$$\frac{dx}{dt} = k(C_{10} - X)(C_{20} - X),$$

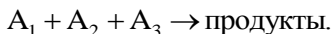
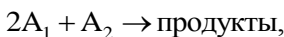
где C_{10} и C_{20} - начальные концентрации веществ A_1 и A_2 , X - уменьшение их концентрации к моменту времени t . Решение последнего уравнения дает

$$k = \frac{1}{t(C_{10} - C_{20})} \ln \frac{C_{20}(C_{10} - X)}{C_{10}(C_{20} - X)}. \quad (9.18)$$

Реакций второго порядка довольно много. Например:



4 Реакции третьего порядка. Элементарные реакции третьего порядка можно представить в виде



Так как реакции третьего порядка очень редки и не представляют большого практического интереса, рассмотрим их кинетику только для случая равенства концентраций всех реагирующих веществ.

Тогда

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (9.19)$$

и после интегрирования

$$\frac{1}{2C^2} = kt + B.$$

При $t=0$, $C = C_0$ и $B = 1/2C_0^2$. Следовательно,

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt \quad (9.20)$$

или

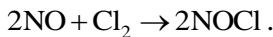
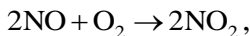
$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (9.21)$$

Константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность (концентрация)⁻² · (время)⁻¹, например, (моль/л)⁻² · с⁻¹.

Для реакций третьего порядка линейна зависимость 1/C²=f(t) (рис. 9.2, г). Время полупревращения для реакций третьего порядка обратно пропорционально квадрату концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}. \quad (9.20)$$

Примерами реакций третьего порядка являются

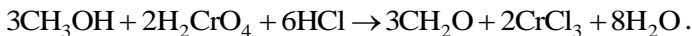


Следует отметить, что реакции первого, второго и третьего порядков являются в то же время моно-, би- и тримолекулярными, соответственно.

Для моделирования химико-технологических процессов полезно ввести понятие **формально простых** реакций. К формально простым реакциям относятся любые сложные реакции, для которых кинетическое уравнение может быть представлено приближенно в виде степенной зависимости

$$W = kC_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} \dots$$

Например, такой является сложная реакция



Для этой реакции

$$W = kC_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{H}_2\text{CrO}_4} \cdot C_{\text{HCl}}^2$$

Как видно, показатели степеней для формально простой реакции не совпадают со стехиометрическими коэффициентами. В общем случае для таких реакций показатели степеней могут быть дробными и принимать значения большие трех.

При равенстве концентраций реагирующих веществ кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n. \quad (9.23)$$

Решение этого уравнения аналогично предыдущим и приводит к следующим результатам

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) = kt, \quad (9.24)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}. \quad (9.25)$$

Константа скорости имеет размерность $(\text{моль/л})^{-(n-1)} \cdot (\text{с})^{-1}$.

9.4 Способы определения порядка реакции

Порядок реакции, в котором участвует одно вещество, можно найти, воспользовавшись данными экспериментов для двух различных начальных концентраций C_{01} и C_{02} . Тогда

$$W_{01} = -\frac{dC_{01}}{dt} = kC_{01}^n,$$

$$W_{02} = -\frac{dC_{02}}{dt} = kC_{02}^n.$$

Логарифмируем эти уравнения и получаем

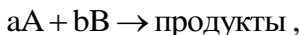
$$\ln W_{01} = \ln k + n \ln C_{01},$$

$$\ln W_{02} = \ln k + n \ln C_{02}.$$

Вычитаем уравнения друг из друга и получаем

$$n = \ln \frac{W_{01}}{W_{02}} / \ln \frac{C_{01}}{C_{02}}.$$

Для реакций, в которых участвуют два исходных вещества



кинетическое уравнение имеет вид

$$W = kC_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}$$

и задача сводится к определению частных порядков реакции n_A и n_B , $n = n_A + n_B$.

Для этого проводят две серии экспериментов: один при постоянной (или избыточной) концентрации вещества А, второй при постоянной (или избыточной) концентрации вещества В. В обоих случаях концентрация одного из веществ не будет оказывать влияния на скорость реакции (точнее это влияние будет постоянным). Имеем

$$W_1 = -\frac{dC_B}{dt} = k_B C_B^{n_B},$$

$$W_2 = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{n_A},$$

где $k_B = kC_A^{n(A)}$ и $k_A = kC_B^{n(B)}$. После логарифмирования получаем

$$\ln W_1 = \ln k_B + n_B \ln C_B,$$

$$\ln W_2 = \ln k_A + n_A \ln C_A.$$

Экспериментальные точки наносим на график в координатах $\ln W - \ln C$. Получаем две прямые (рис. 9.3).

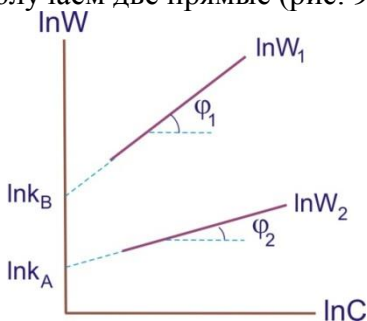


Рисунок 9.3 – К определению порядка реакции

$$n_B = \operatorname{tg}\varphi_1, \quad n_A = \operatorname{tg}\varphi_2$$

$$n = \operatorname{tg}\varphi_1 + \operatorname{tg}\varphi_2.$$

Величины отрезков, отсекаемых прямыми, на оси ординат позволяют найти k .

Описанные способы называются **дифференциальными**. Кроме того, существуют **интегральные** способы определения порядка реакции по экспериментальным данным. Они основаны на проверке выполнения кинетических зависимостей для реакций разных порядков. Рассмотрим эти способы.

1 Графический способ. Как видно из рис. 9.2 и проведенных нами решений кинетических уравнений для реакций разных порядков линейная зависимость $f(C)$ - t реализуется в разных координатах. Для нахождения порядка реакции строят все четыре зависимости (C - t ; $\ln C$ - t ; $1/C$ - t ; $1/C^2$ - t). Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным в координатах $1/C$ - t , то порядок реакции по рассматриваемому веществу равен двум.

2 Способ подстановки. Для различных моментов времени по формулам для реакций возможных порядков рассчитывают значения константы скорости k . Если рассчитанные по одной из формул значения k не зависят от времени, то это означает, что эта формула соответствует экспериментально изучаемой реакции.

3 Способ времени полупревращения. Последовательно вычисляют $\tau_{1/2}$ для нескольких концентраций по формулам для реакций различных порядков, чтобы установить зависимость $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации. Характер этой зависимости говорит о порядке реакции.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определение понятия "энергия активации" химической реакции.

- 2 Дайте определения понятий: "скорость реакции", "кинетическое уравнение".
- 3 Простые и сложные химические реакции. Молекулярность и порядок химических реакций.
- 4 Сформулируйте закон действующих масс и запишите его математическую формулу.
- 5 Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка. Решите его.
- 6 Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для реакции первого порядка. Решите его.
- 7 Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для реакции второго порядка. Решите его.
- 8 Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для реакции третьего порядка. Решите его.
- 9 Опишите основные дифференциальные способы определения порядка химических реакций.
- 10 Опишите основные интегральные способы определения порядка химических реакций.

РАЗДЕЛ 10 ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Вопросы

- 10.1 Кинетика обратимых реакций первого порядка
- 10.2 Кинетика параллельных реакций первого порядка
- 10.3 Кинетика последовательных реакций первого порядка
- 10.4 Элементы кинетики цепных реакций
- 10.5 Понятие о фотохимических и радиационно-химических реакциях
- 10.6 Влияние температуры на скорость химических реакций

Данный раздел посвящен так называемым сложным реакциям, когда в системе протекает не одна-единственная, а несколько (минимум две) реакции с участием тех же реагирующих веществ. При кинетическом изучении сложных реакций применяют принцип независимости, являющийся одним из постулатов химической кинетики. Он гласит:

если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону кинетики и протекает независимо от других реакций.

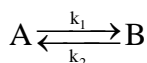
Полное изменение системы представляет сумму этих независимых изменений. Принцип независимости не является совершенно общим, так как известно взаимовлияние реакций.

10.1 Кинетика обратимых реакций первого порядка

Часто химические реакции не идут до конца, т.е. смесь исходных веществ не полностью превращается в конечные продукты реакции. В таких случаях реакция приближается к некоторому равновесному состоянию, которое может быть за-

ранее рассчитано на основе термодинамических данных. Примерами таких реакций являются образование аммиака, иодоводорода, многие окислительно-восстановительные реакции. Обратимость реакций особенно заметна в тех случаях, когда константа равновесия близка к 1. Если необходимо довести реакцию до конца, то следует удалять продукты реакции из равновесной смеси.

Рассмотрим, например, простой случай, когда реакции, протекающие в прямом и обратном направлениях, имеют первый порядок:



Пусть в начальный момент времени $t = 0$, концентрации веществ А и В соответственно равны C_A^0 и C_B^0 , а к моменту времени t концентрация вещества А равна C_A . Тогда в соответствии с уравнением реакции концентрация вещества В в этот момент времени будет равна $C_B = C_B^0 + (C_A^0 - C_A)$ и суммарная скорость реакции, равная разности скоростей прямой и обратной реакции, будет:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 [C_B^0 + (C_A^0 - C_A)] \quad (10.1)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 (C_A^0 + C_B^0) - C_A (k_1 + k_2) = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2} (C_A^0 + C_B^0) - C_A \right].$$

Вводим обозначение $z = \frac{k_2 (C_A^0 + C_B^0)}{k_1 + k_2}$ и окончательно получаем

$$\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)(z - C_A) \quad (10.2)$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{z - C_A^0}{z - C_A^P}. \quad (10.3)$$

В момент равновесия суммарная скорость реакции равна нулю и из (10.3) получаем $z = C_A^P$, где C_A^P – равновесная концентрация вещества А. С учетом этого

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^P - C_A^0}{C_A^P - C_A} = \frac{1}{t} \frac{C_A^0 - C_A^P}{C_A - C_A^P}. \quad (10.4)$$

Полученное уравнение аналогично выведенному нами (см. 9.3) уравнению необратимой реакции первого порядка, только под знаком логарифма вместо концентраций стоит разность между концентрацией в данный момент времени и равновесной концентрацией.

Из термодинамики (6.2) известно выражение для константы равновесия K , которая в нашем случае будет равна

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_B^0 + C_A^0 - C_A^P}{C_A^P}. \quad (10.5)$$

Совместное решение последних двух уравнений дает возможность найти k_1 и k_2 :

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{C_A^P}{C_A^0 + C_B^0} \ln \frac{C_A^0 - C_A^P}{C_A - C_A^P}, \quad (10.6)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0 - C_A^P}{C_A - C_A^P} - k_1. \quad (10.7)$$

На рис. 10.1 показаны изменения концентраций веществ А и В в обратимой реакции первого порядка.

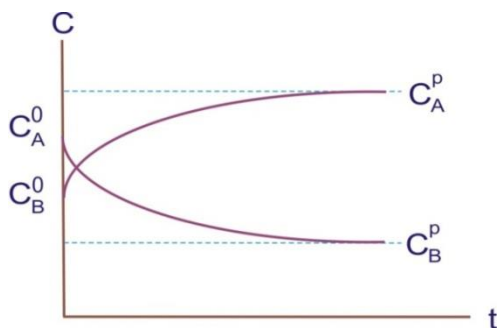
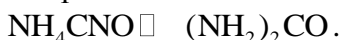


Рисунок 10.1 – Изменения концентраций реагентов в обратимых реакциях первого порядка

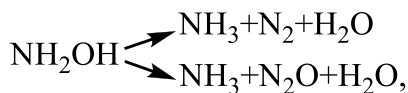
Реакций такого типа довольно много, особенно в растворах. К ним относятся, в частности, реакции изомеризации. Например, реакция изомеризации изоцианида аммония в мочевины в водном растворе:

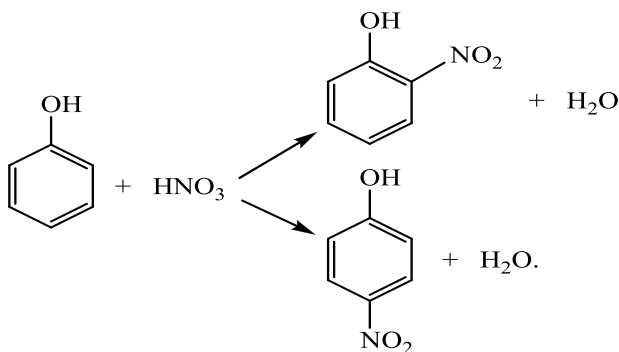


Для обратимых реакций более высоких порядков аналогичные рассуждения приводят к более громоздким выражениям, похожим на соответствующие уравнения для необратимых реакций того же порядка.

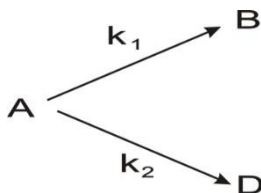
10.2 Кинетика параллельных реакций первого порядка

Если одно и то же вещество может реагировать по двум или более направлениям, давая различные продукты, то имеют место параллельные или конкурирующие реакции. Например:





Рассмотрим наиболее простой случай параллельных реакций, когда обе реакции протекают по первому порядку:



В этом случае

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C + k_2 C = (k_1 + k_2) C, \quad (10.8)$$

где C – текущая концентрация вещества A .

Отсюда

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (10.9)$$

или

$$C = C_0 e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (10.10)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям необратимой реакции первого порядка.

Для определения каждой константы в отдельности учтем, что концентрации веществ, образовавшихся в первой и второй реакциях, пропорциональны константам соответствующих скоростей $C_B/C_D = k_1/k_2$.

На рис 10.2 показано изменение концентраций в параллельных реакциях первого порядка.

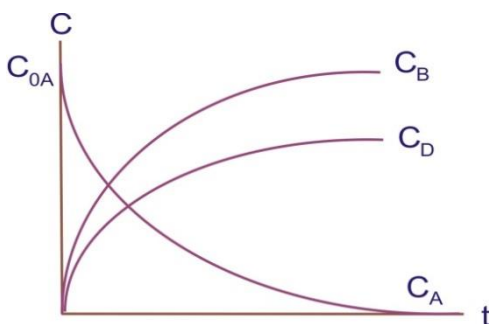
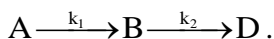


Рисунок 10.2 – Изменения концентраций в параллельных реакциях первого порядка

10.3 Кинетика последовательных реакций первого порядка

Последовательными реакциями называются реакции с промежуточными стадиями. В таких реакциях образующийся на одной стадии промежуточный продукт затем расходуется в последующей стадии. Схема простейшей последовательной реакции первого порядка имеет вид:



Такого типа реакции встречаются довольно часто, однако протекание промежуточной стадии не всегда заметно. Если $k_1 \gg k_2$, то скорость реакции зависит только от скорости второй стадии процесса. Напротив, если $k_2 \gg k_1$, то скорость определяется первой стадией процесса. В обоих случаях кинетическое уравнение принимает простую форму. В этом проявляется еще один постулат химической кинетики – принцип лимитирующей стадии:

скорость многостадийного процесса с различными скоростями отдельных стадий определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Наметим в общих чертах математическое решение этой задачи. Скорости изменения концентраций всех веществ подчиняются следующим уравнениям:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad (10.11)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad (10.12)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B. \quad (10.13)$$

В результате интегрирования этих уравнений можно получить временные зависимости для концентраций отдельных компонентов:

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}, \quad (10.14)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (10.15)$$

$$C_D = C_A^0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right). \quad (10.16)$$

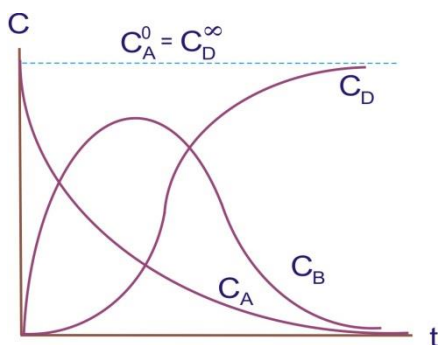


Рисунок 10.3 – Изменения концентраций в последовательных реакциях первого порядка

На рис. 10.3 схематически показан ход изменения концентраций всех участников реакции. Пока концентрация вещества А снижается по экспоненте, концентрация вещества В увеличивается и достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. Время, отвечающее точке максимума (t_M), и максимальная концентрация вещества В (C_B^M) находят из соотношений:

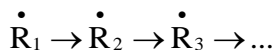
$$t_M = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)} \quad \text{и} \quad C_B^M = C_{0A} \cdot \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}},$$

где $\gamma = k_2/k_1$.

Концентрация вещества D постепенно увеличивается и достигает предельного значения (C_D^∞).

10.4 Элементы кинетики цепных реакций

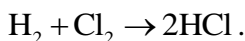
Большинство химических реакций сложны, т.е. они протекают не так, как пишутся их стехиометрические уравнения, а по механизмам, состоящим из нескольких элементарных реакций. Большую роль в некоторых из этих механизмов играют образующиеся при постороннем воздействии на систему активные частицы - атомы или радикалы. Радикалы, обладая ненасыщенной валентностью, легко вступают во взаимодействие с реагирующими молекулами. При реакциях с участием радикалов выполняется принцип сохранения свободной валентности. Если радикал реагирует с обычной молекулой, то его свободная валентность не может исчезнуть, следовательно, в числе других продуктов, или как единственный продукт реакции, получится новый радикал. Таким образом, в результате реакции наблюдается последовательность превращения радикалов:



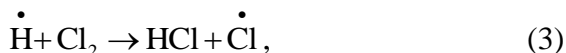
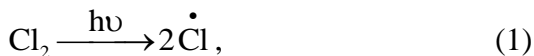
Радикалы, а следовательно и свободная валентность, могут исчезнуть в результате трех процессов: 1) при адсорбции радикала на стекле; 2) при взаимодействии с металлами переменной валентности; 3) при рекомбинации (объединении) двух радикалов.

Процессы, в которых исходные вещества превращаются в продукты реакции за счет регулярного чередования реакций с участием радикалов, называются цепными процессами (реакциями).

Классический пример цепкой реакции - взаимодействие хлора с водородом под действием света. Брутто реакция имеет вид



Цепной механизм данной реакции может быть изображен следующим образом:



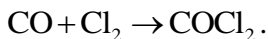
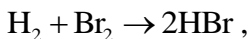
В цепном процессе различают следующие основные стадии:

1 Зарождение цепи - реакции, в результате которых из валентнонасыщенных молекул образуются радикалы (1).

2 Продолжение цепи - реакции, идущие с участием радикалов, в результате которых исходное вещество превращается в продукт реакции (2 и 3).

3 Обрыв цепи - реакции, приводящие к исчезновению радикалов (4).

В рассмотренной реакции число радикалов не увеличилось. Такие реакции называются **простыми** цепными реакциями. К ним также относятся реакции:



и многие другие. Кинетические уравнения таких реакций довольно сложны (см. раздел 9.2), что объясняется их сложным механизмом.

Кроме описанных могут происходить реакции, при которых число радикалов увеличивается. Такие реакции называются **разветвленными** цепными реакциями (рис. 10.4).

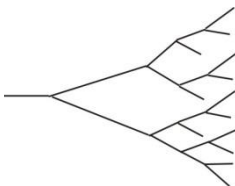
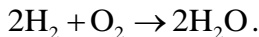


Рисунок 10.4. Схема разветвлённой цепной реакции

Примером такой реакции является реакция



Не рассматривая полной схемы процесса, приведем лишь отдельные элементарные стадии:



К разветвленным цепным реакциям относятся, например, реакции ядерного распада под действием нейтронов. Ясно, что скорость таких реакций при некоторых условиях может быстро возрастать, что приведет к **взрыву**. Взрывом называется процесс быстрого выделения энергии, связанный с внезапным, изменением состояния вещества, в результате чего в среде образуется ударная или взрывная волна. При ядерном взрыве совершается мгновенный переход внутриядерной энергии атомных ядер в кинетическую энергию их осколков. Различают тепловой и цепной взрывы.

Тепловой взрыв возникает при обычной (не цепной) экзотермической реакции, когда выделение теплоты становится больше теплоотдачи.

Цепной взрыв или воспламенение наблюдается при протекании цепных реакций с разветвленными цепями.

Наиболее наглядной и доступной теорией цепных реакций является вероятностная теория. Упуская промежуточные выкладки (их можно найти в специальной литературе), приведем лишь итоговое уравнение, описывающее зависимость скорости цепной реакции W от времени t :

$$W = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right). \quad (10.17)$$

Здесь n_0 - число активных частиц, возникающих в единице объема в единицу времени под влиянием внешнего воздействия; $\beta = 1/\nu$ - вероятность обрыва цепи; ν - среднее число звеньев цепи (среднее число реакций, вызываемых одной активной частицей); τ - время, в течение которого протекает одно звено цепной реакции, δ - вероятность разветвления цепи.

Проанализируем записанное уравнение. Предположим отсутствие разветвления, т.е. $\delta = 0$. Тогда

$$W = \nu \cdot n_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} t} \right). \quad (10.18)$$

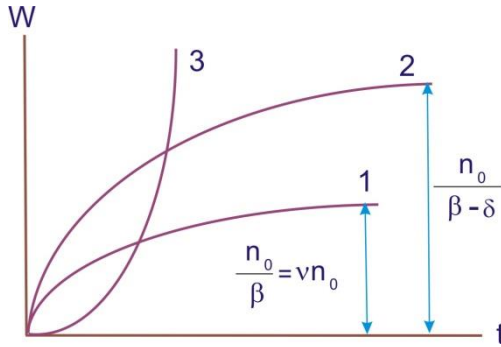


Рисунок 10.5– Зависимость скорости цепной реакции от времени: 1 – отсутствие разветвления; 2 – $\delta < \beta$; 3 – $\delta > \beta$

Как показано на рис. 10.5(1), скорость реакции с начала реакции увеличивается и достигает предела, равного $\nu n_0 = n_0/\beta$.

При $0 < \delta < \beta$ скорость реакции также достигает постоянного значения, но большего, чем в первом случае, а именно $n_0/(\beta - \delta)$ (рис. 10.5(2)).

Совсем иная картина будет наблюдаться, если вероятность разветвления будет больше вероятности обрыва, т.е. $\delta > \beta$. Тогда

$$W = \frac{n_0}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1 \right) = A(e^{\phi t} - 1) \approx Ae^{\phi t}. \quad (10.19)$$

Здесь A и ϕ - положительные постоянные. Наличие в этой формуле положительной степенной функции времени свидетельствует о возможности беспредельного ускорения реакции, т.е. развития цепного взрыва (рис. 10.5(3)).

10.5 Понятие о фотохимических и радиационно-химических реакциях

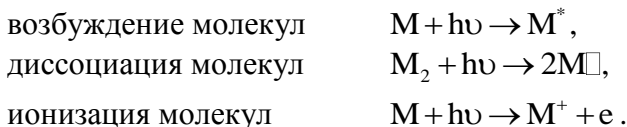
Фотохимия изучает химические процессы, идущие при действии света на вещество, В основе фотохимии лежат два закона. Согласно первому закону (закон Гротгуса-Дрейпера)

фотохимические реакции могут быть вызваны только той частью падающего света, которая поглощается реагирующими веществами, т.е. является дополнением к их цвету.

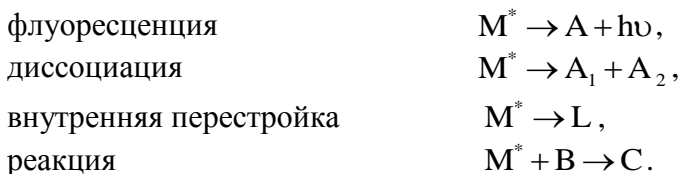
Второй закон фотохимии (Эйнштейн) говорит:

каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы.

Механизм фотохимических реакций состоит из трех стадий. Начальная стадия:



Активированная частица существует $\sim 10^{-8}$ с, после чего теряет избыточную энергию. Это первичные фотохимические процессы. Например:



Тогда, когда взаимодействие активированных частиц, образовавшихся в первичных процессах, с другими частицами системы приводит к химическим превращениям, говорят о вступлении фотохимического процесса в следующую стадию -

стадию вторичных процессов. Для их протекания не требуется освещения, поэтому их еще называют темновыми процессами.

Для количественной характеристики фотохимических реакций введено понятие квантового выхода γ :

$$\gamma = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощённых квантов}}.$$

Скорость фотохимической реакции пропорциональна мощности светового потока Φ_e , длине световой волны λ и квантовому выходу γ :

$$W = \gamma \Phi_e \lambda / hc, \quad (10.20)$$

где h - постоянная Планка, c - скорость света в вакууме.

В зависимости от величины γ различают следующие случаи:

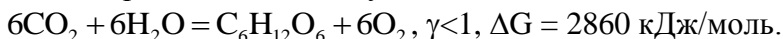
1 $\gamma = 1$. Реакции принято считать чисто фотохимическими. Их очень мало и обычно они используются в лабораторной практике для определения числа поглощенных квантов света.

2 $\gamma < 1$. В этом случае часть поглощенной энергии рассеивается при столкновении активированной частицы с молекулами растворителя (такие реакции идут в растворах).

3 $\gamma > 1$. Это цепные фотохимические реакции. Их квантовый выход может принимать очень большие значения. Например, для уже упоминавшейся реакции

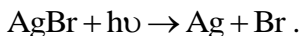


Среди многочисленных фотохимических реакций особое значение имеет реакция ассимиляции углерода растениями, без которой не могла бы существовать жизнь на Земле:



Несмотря на положительное значение энергии Гиббса, эта реакция протекает в листьях растений благодаря энергии, получаемой извне от солнца.

Фотография представляет собой наиболее важное практическое применение фотохимических процессов. В основе фотографического процесса лежит способность галогенидов серебра разлагаться под действием света с выделением металлического серебра



Радиационно-химические реакции (радиолиз) протекают под действием на вещество излучений высоких энергий. К ионизирующим излучениям относятся рентгеновское и гамма-излучения, а также пучки электронов, протонов, нейтронов, α -частиц и т.д.

Радиолиз существенно отличается от фотолиза. Поглощение излучений, обладающих значительно большей энергией, чем видимые инфракрасные и ультрафиолетовые лучи, вызывает возбуждение или отрыв электронов от внешних оболочек атомов. Происходит ионизация вещества, что разрушает связи между атомами в молекулах и приводит к появлению химически активных частиц - радикалов, ионов, возбужденных атомов и молекул. Вследствие этого могут образоваться многочисленные химические соединения.

Образование свободных радикалов и атомов с ненасыщенной валентностью, происходящее при облучении было использовано для процессов полимеризации стирола, акрилонитрила и других веществ. Под действием γ -излучения в полиэтилене и других полимерах образуются дополнительные поперечные связи, что повышает прочность и стойкость полимера.

10.6 Влияние температуры на скорость химических реакций

Как известно, скорость большинства химических реакций, за чрезвычайно редким исключением ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$), быстро увеличивается с повышением температуры. Именно поэтому нагревание представляет собой приём, широко рас-

роstrаненный в химической практике. Количественно оценить влияние температуры на скорость (а фактически на константу скорости) реакции можно несколькими путями. Для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах, можно использовать полуколичественное эмпирическое правило Вант-Гоффа:

**при повышении температуры на каждые 10°
скорость реакции возрастает в 2 - 4 раза.**

Введя понятие температурного коэффициента скорости реакции γ , можно рассчитать изменение скорости при любом изменении температуры:

$$\gamma^n = \frac{k_{(T+10n)}}{k_T}. \quad (10.21)$$

Здесь n - число десятков градусов, на которое изменилась температура. n может быть целым и дробным, положительным и отрицательным.

Более точно отражает зависимость константы скорости реакции от температуры уравнение, предложенное в 1889 г. шведским ученым С.Аррениусом:

$$k_T = k_0 \exp(-E_a / RT), \quad (10.22)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель, а E_a - энергия активации реакции (см. раздел 9). Согласно теории Аррениуса (теории активных столкновений) для протекания реакции необходимо:

- 1) чтобы произошли столкновения частиц системы;
- 2) чтобы столкновения частиц действительно привели к химическому превращению, поскольку эффективны не все столкновения, а только те, в которых участвуют "активные" молекулы, имеющие избыточную энергию больше E_a .

Проиллюстрируем важность этого положения простым расчетом. Константа скорости реакции $2\text{HI} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$ равна $k = 8,83 \cdot 10^{-16} \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чтобы сделать наглядным это значение мы рассчитаем время полупревращения для этой реакции второго порядка (см. 9.3) при $C_0 = 1 \text{ моль/л}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{10^{16}}{8,83 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365} = 3,6 \cdot 10^7 \text{ лет.}$$

Таким образом при $100\text{ }^\circ\text{C}$ половина исходного йодистого водорода разложилось бы за 36 миллионов лет. Причина этого в том, что при данной температуре чрезвычайно мала доля активных молекул. Таблица 10.1 иллюстрирует зависимость доли активных молекул от температуры для различных значений энергии активации.

Таблица 10.1 – Доля активных молекул

T, K	Энергия активации E_a , Кдж/моль			
	5	50	100	150
300	0,13	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$8 \cdot 10^{-27}$
600	0,37	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-14}$
1000	0,55	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$
1500	0,67	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$

Чем больше E_a , тем сильнее скорость реакции зависит от температуры. Однако, если доля активных молекул больше 10^{-7} , то такая реакция протекает неизмеримо быстро (взрыв), а если меньше 10^{-18} , то реакция идет неизмеримо медленно.

Опыт показывает, что не все столкновения активных молекул приводят к химическим превращениям. Теория активных столкновений объясняет это тем, что взаимодействующие молекулы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы в пространстве, т.е. должны образовывать конфигурацию, наиболее подходящую для разрыва одних

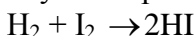
связей и возникновения других. Уравнение Аррениуса примет вид:

$$k = A \cdot P \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (10.23)$$

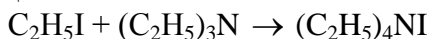
Здесь **P - стерический множитель**, определяющий пространственную ориентацию взаимодействующих молекул ($P \leq 1$); A - постоянная ($A \cdot P = k_0$). Было показано, что $P = \exp(S_a/R)$, где S_a - энтропия активации. Поэтому

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{S_a/R}, \quad (10.24)$$

где Z - постоянная. Можно говорить, следовательно, об энтальпийном ($\exp[-E_a/RT]$) и энтропийном ($\exp S_a/R$) факторах. Однако энтропийный фактор не зависит от температуры. Его роль особенно заметна для реакций, в которых участвуют сложные молекулы, взаимная ориентация которых должна быть такой, чтобы друг к другу подошли определенные участки взаимодействующих молекул. Например, для реакции



$P \sim 1$, а для реакции



$P \sim 10^{-6}$.

Для нахождения констант уравнения Аррениуса (10.22) данные определения скорости реакции при различных температурах представляют в логарифмическом виде:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Затем в координатах $\ln k - 1/T$ строят график прямой (рис. 10.6), тангенс угла наклона которой равен $-E_a/R$, а отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, равен $\ln k_0$ (удобнее рассчитать уравнение этой прямой на ПК и сразу получить его коэффициенты).

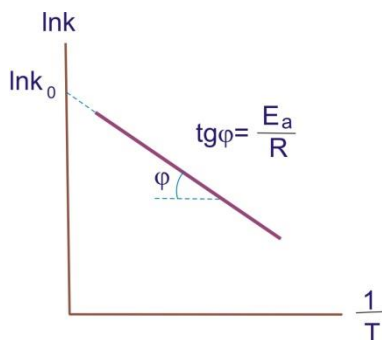


Рисунок 10.6 – Графическое представление энергии активации

Следует отметить, что хотя скорость большинства реакций растет с повышением температуры, этот рост не всегда монотонный и иногда на кривых зависимости скорости от температуры наблюдаются максимумы или минимумы. Это связано со сложным механизмом таких реакций, наличием катализаторов и рядом других причин.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Сформулируйте два основных принципа, имеющих важное значение для кинетического описания сложных реакций.
- 2 Выведите интегральные кинетические уравнения, описывающие протекание обратимых реакций первого порядка.
- 3 Выведите интегральные кинетические уравнения, описывающие протекание параллельных реакций первого порядка.
- 4 Выведите интегральные кинетические уравнения, описывающие протекание последовательных реакций первого порядка.
- 5 Дайте определение понятия "цепные реакции". Какие основные стадии включает механизм неразветвленной цепной реакции? Приведите примеры.

- 6 Приведите пример разветвлённой цепной реакции и опишите её механизм.
- 7 Назовите основные стадии фотохимических реакций. Сформулируйте законы фотохимии.
- 8 Сформулируйте правило Вант-Гоффа и опишите основные трудности при его использовании.
- 9 Запишите уравнение Аррениуса в классическом и в современном виде с учётом понятия "энтропия активации".
- 10 Сформулируйте основные положения теории активных столкновений.

РАЗДЕЛ 11 АДСОРБЦИЯ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Вопросы

- 11.1 Понятие об адсорбции
- 11.2 Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра
- 11.3 Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ
- 11.4 Энергетические параметры адсорбции на однородной поверхности
- 11.5 Взаимодействие частиц в адсорбционном слое и классификация изотерм адсорбции

11.1 Понятие об адсорбции

Любые гетерогенные процессы, например, разложение или образование химического соединения, растворение твердых тел, газов или жидкостей, испарение, возгонка и т.п., а также многие другие процессы проходят в присутствии поверхностей раздела фаз (твердое тело - газ, твердое тело - жидкость, газ - жидкость). Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных взаимодействий в разных фазах. Это различие вызывает особые поверхностные явления на границе раздела фаз.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие его решетку, правильно чередуются в соответствии с кристаллической структурой, причем их взаимодействия уравновешены. Состояние же частицы, находящейся на поверхности, иное - взаимодействия таких частиц не уравновешены, и поэтому поверхность твердого тела притягивает молекулы вещества из соседней газовой фазы. В резуль-

тате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа, газ адсорбируется поверхностью твердого тела.

Таким образом, **адсорбция** представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а поглощаемое из объемной фазы вещество - **адсорбатом**.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называют удельной поверхностью. Величина удельной поверхности у различных адсорбентов может быть весьма различной. Непористые тела имеют удельную поверхность от нескольких м²/г до сотен м²/г. Большое увеличение поверхности связано обычно с наличием в твердом теле узких пор. Примерами таких высокодисперсных пористых тел с удельной поверхностью до нескольких тысяч м²/г являются активированный уголь и силикагель.

Количественно адсорбция может быть выражена с помощью нескольких величин:

1) величиною ***a***, представляющей собой количество адсорбата, находящегося в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента (моль/г).

2) величиною ***Г***, представляющей собой избыток числа молей адсорбата в объеме поверхностного слоя площадью 1 см² по сравнению с числом его молей в том же объеме, если бы у межфазной границы не происходило изменение концентрации адсорбата (***Г***>0 - адсорбция, ***Г***<0 – десорбция).

Различают физическую и химическую адсорбцию. В первом случае адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные силы. Физическая адсорбция всегда обратима. При химической адсорбции адсорбционные силы имеют химическую природу. Хемосорбция обычно необратима. При химической адсорбции молекулы адсорбата, связанные с адсо-

рбентом прочными химическими связями, не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Это случай **локализованной** адсорбции. В отличие от этого при физической адсорбции могут иметь место как **нелокализованная** адсорбция, когда молекулы адсорбата способны передвигаться по поверхности адсорбента, так и локализованная. Локализованная физическая адсорбция объясняется тем, что поверхность адсорбента состоит из различных атомов, ионов или молекул, по-разному взаимодействующих с молекулами адсорбата. Т.е., для перемещения по поверхности молекулам адсорбата необходимо преодолевать различные потенциальные барьеры, что не всегда возможно.

Физическая адсорбция протекает самопроизвольно с выделением энергии. Адсорбат стремится занять всю поверхность адсорбента, но этому препятствует процесс, противоположный адсорбции - десорбция, вызванный стремлением к равномерному распределению вещества. Для каждой концентрации адсорбата в окружающей среде существует состояние адсорбционного равновесия, аналогичное равновесию между испарением и конденсацией. Понятно, что чем выше концентрация адсорбата, тем больше адсорбция. Также ясно, что чем выше температура, тем меньше физическая адсорбция. Для каждой температуры существует свое адсорбционное равновесие.

Адсорбцию принято характеризовать зависимостью количества адсорбированного вещества a от концентрации (или равновесного давления). Графики $a = f(c)$ или $a = f(p)$ при $T = \text{const}$ называют изотермами адсорбции. Вид обычной изотермы показан на рис.11.1.

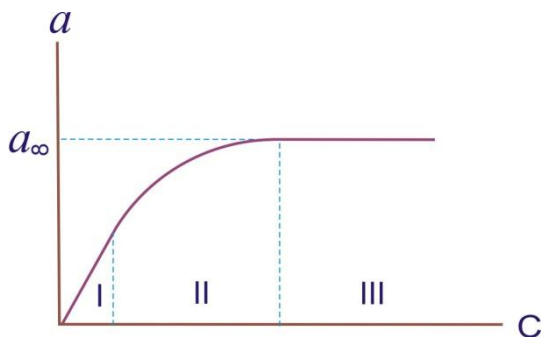


Рис. 11.1 – Типичный вид изотермы адсорбции

Как можно видеть, изотерма имеет три характерных участка. Начальный круто поднимающийся вверх почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых концентрациях адсорбция пропорциональна концентрации. Это область, в которой выполняется закон Генри: $a = K \cdot c$, где K – константа Генри, не зависящая от концентрации c . В области I поверхность адсорбента в значительной степени свободна.

Почти горизонтальный участок III соответствует большим концентрациям и отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбатом. В этих условиях, если на поверхности может образоваться лишь мономолекулярный слой адсорбата, количество его практически перестает зависеть от концентрации. Средний участок II кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

Важной задачей теории адсорбции является вывод уравнения изотермы адсорбции. В настоящее время эта задача еще далека от разрешения. Для описания изотермы адсорбции предложен ряд эмпирических формул. Из них наиболее широко используется формула Фрейндлиха:

$$a = x/m = \beta \cdot c^{1/n}, \quad (12.1)$$

где X - количество адсорбированного вещества, моль; m - масса адсорбента; c - равновесная концентрация, β и $1/n$ – кон-

станты. Константы β и $1/n$ уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах:

$$\ln a = \ln \beta + 1/n \ln C. \quad (12.2)$$

Это уравнение прямой. Тангенс угла наклона этой прямой равен $1/n$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln \beta$. Константа β обычно колеблется в широких пределах. Физический смысл ее становится ясным, если принять $c=1$, тогда β представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбата 1 моль/л. Показатель $1/n$ принимается постоянным, лежащим в пределах 0,2 - 1,0 для адсорбции из газовой среды и 0,1 - 0,5 для адсорбции из растворов. Поэтому уравнение Фрейндлиха пригодно лишь для концентраций, меньших 0,5 моль/л.

11.2 Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Фундаментальным вкладом в учение об адсорбции явилась теория Ленгмюра. Эта теория позволяет учесть наиболее сильные отклонения от закона Генри, связанные с ограниченностью поверхности адсорбента. Это обстоятельство приводит к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента по мере увеличения концентрации адсорбируемого вещества. Это положение является основным в теории Ленгмюра и уточняется следующими допущениями:

1 адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата. На поверхности адсорбента образуется поэтому мономолекулярный слой адсорбата;

2 адсорбционные центры энергетически эквивалентны;

3 адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Для вывода изотермы адсорбции Ленгмюра учтем, что при установлении в системе адсорбционного равновесия скорость адсорбции ($V \downarrow$) должна равняться скорости десорбции ($V \uparrow$). Для того, чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место. Учитывая, что число ударов пропорционально концентрации C , а вероятность попасть на незанятое место пропорционально их числу, имеем

$$V \downarrow = k_1 c(1 - \Theta), \quad (12.3)$$

где Θ - доля занятых мест, k_1 - константа скорости адсорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна числу адсорбированных молекул:

$$V \uparrow = k_2 \Theta, \quad (12.4)$$

где k_2 - константа скорости десорбции.

При равновесии $V \uparrow = V \downarrow$ и

$$k_1 c(1 - \Theta) = k_2 \Theta$$

Отсюда

$$\Theta = \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (12.5)$$

где $K = k_1/k_2$ - константа адсорбционного равновесия.

Обозначим символом a_∞ максимальную адсорбцию или емкость адсорбционного монослоя. Тогда

$$\Theta = a / a_\infty. \quad (12.6)$$

Следовательно,

$$a = a_\infty \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}. \quad (12.7)$$

Это уравнение носит название изотермы адсорбции Ленгмюра. Для газов и паров концентрацию можно заменить пропорциональным ей значением давления и изотерма адсорбции примет вид

$$a = a_{\infty} \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}. \quad (12.8)$$

Константы адсорбционного равновесия K и K_p характеризуют энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше значение константы адсорбционного равновесия.

Важны экстраполяционные следствия уравнения изотермы Ленгмюра. При $C \rightarrow 0$ имеем $a = a_{\infty} \cdot K \cdot c$ и $\Theta = K \cdot c$. Эти выражения соответствуют закону Генри: величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации. Таким образом уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим и уравнение Генри.

При больших концентрациях, когда $Kc \gg 1$

$$a = a_{\infty} \text{ и } \Theta = 1.$$

Эти соотношения отвечают насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата. Экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обычно обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{c}{a_{\infty}}. \quad (12.9)$$

Методика нахождения коэффициентов уравнения Ленгмюра показана на рис. 11.2.

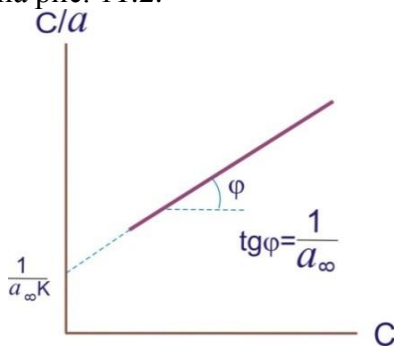


Рисунок 11.2 – К нахождению констант уравнения Ленгмюра

11.3 Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ

Опыт показывает, что наряду с изотермами адсорбции, которые описываются уравнением Ленгмюра и о которых мы говорили, часто встречаются изотермы, не имеющие участка, параллельного оси давлений и отвечающего насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбата. Такая изотерма - показана на рис 11.3.

Наиболее удачная теория (из многочисленных), описывающая подобные процессы была создана в 1935-1940 гг. Брунауэром, Эмметом, Теллером применительно к адсорбции паров. Их теория получила название теории БЭТ. Ее основные положения:

1. Адсорбционные слои полимолекулярны, причем их толщина на разных участках поверхности различна.
2. Адсорбционные силы тождественны силам, вызывающим конденсацию.

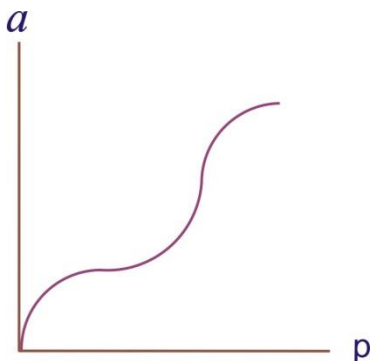


Рисунок 11.3 – Изотерма полимолекулярной адсорбции

Последнее положение может быть обосновано следующим образом: лишь первый слой молекул адсорбата находится в непосредственной близости к поверхности твердого тела. Второй, и особенно последующие слои, прилегают к молеку-

лам, подобным им, и их образование напоминает обычную конденсацию пара на поверхности жидкости.

На основании этих представлений Брунауэр, Эммет и Теллер вывели следующее уравнение изотермы адсорбции паров:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot K_{\pi} \cdot \frac{P}{P_s}}{(1 - \frac{P}{P_s}) [1 + (K_{\pi} - 1) \frac{P}{P_s}]}, \quad (12.10)$$

где K_{π} - константа равновесия полимолекулярной адсорбции, P - давление пара, P_s - давление насыщенного пара при данной температуре, a_{∞} - емкость монослоя.

При низких давлениях, когда $P/P_s \ll 1$, учитывая, что $K_p = K_{\pi} \cdot 1/P_s$, получаем уравнение Ленгмюра:

$$\frac{a_{\infty} K_p P_s \frac{P}{P_s}}{1 + K_p P_s \frac{P}{P_s}} = a_{\infty} \frac{K_p P}{1 + K_p P}. \quad (12.11)$$

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ легко привести к линейной форме:

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{a (1 - \frac{P}{P_s})} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\pi}} + \frac{K_{\pi} - 1}{a_{\infty} K_{\pi}} \frac{P}{P_s}. \quad (12.12)$$

По наклону этой прямой и отсекаемому ею отрезку на оси ординат можно найти значения констант a_{∞} и K_{π} .

Теория БЭТ, так же как и теория Ленгмюра, указывает путь для определения удельной поверхности адсорбента (любого твердого вещества). Для этого находят емкость монослоя a_{∞} для паров простых веществ (N_2 , Ar, Kr) при низких температурах. Затем, зная площадь S_0 , занимаемую одной молекулой простого вещества, вычисляют удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = a_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0 \quad (12.13)$$

где N_a - число Авогадро. Это метод определения удельной поверхности по БЭТ.

11.4 Энергетические параметры адсорбции на однородной поверхности

Между энергией Гиббса, энтальпией и энтропией адсорбции существует известное соотношение:

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

Адсорбция - самопроизвольный процесс, а всякому самопроизвольному процессу при $P, T = \text{const}$ отвечает условие $\Delta G < 0$. Энтропия также уменьшается ($\Delta S < 0$), т.к. при адсорбции ограничивается свобода движения молекул: в объемной фазе они движутся в трех направлениях, а на поверхности - в двух. Из приведенного уравнения следует, что энтальпия адсорбции должна иметь тот же знак, т.е. $\Delta H < 0$. Таким образом, адсорбция - экзотермический процесс.

Если адсорбция подчиняется уравнениям Генри и Ленгмюра, т.е. константа равновесия адсорбции в этих уравнениях не зависят от степени заполнения поверхности, то стандартная энергия Гиббса адсорбции может быть рассчитана по уравнению, справедливому для химических реакций:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Энтальпию адсорбции определяют из экспериментальной зависимости константы равновесия адсорбции от температуры в соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Принимая во внимание слабую зависимость изменения энтальпии от температуры, находим

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

Тангенс угла наклона прямой $\ln K - 1/T$ равен $-\Delta H^0/R$, откуда легко рассчитать ΔH^0 .

Энтропию адсорбции, подчиняющейся закону Генри или уравнению Ленгмюра, легко рассчитать, если известны ΔH^0 и ΔG^0 по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0 + RT \ln K}{T}.$$

Данные соотношения для расчета энергетических параметров адсорбции получены, исходя из предположения, что поверхность адсорбента однородна (эквипотенциальна) и на ней образуется мономолекулярный слой адсорбата.

Если адсорбция происходит на неоднородной поверхности, то наиболее реакционноспособные адсорбционные центры будут заняты уже при малых равновесных концентрациях. Таким образом, энергетические параметры адсорбции зависят от степени заполнения поверхности адсорбатом. Например, дифференциальная теплота адсорбции будет уменьшаться по мере заполнения поверхности.

11.5 Взаимодействие частиц в адсорбционном слое и классификация изотерм адсорбции

Одним из опорных пунктов теории Ленгмюра является константа отсутствия взаимодействия частиц адсорбата в адсорбционном слое, Однако ленгмюровская адсорбция является лишь частным случаем в многообразном мире адсорбционных процессов. На рис. 11.4 показаны различные формы изотерм адсорбции из разбавленных растворов.

Исходя из формы начального участка были выделены четыре характерных класса изотерм (S, L, H, C). Деление изотерм на отдельные типы внутри каждого класса связано с последующим изменением их формы при наиболее высоких кон-

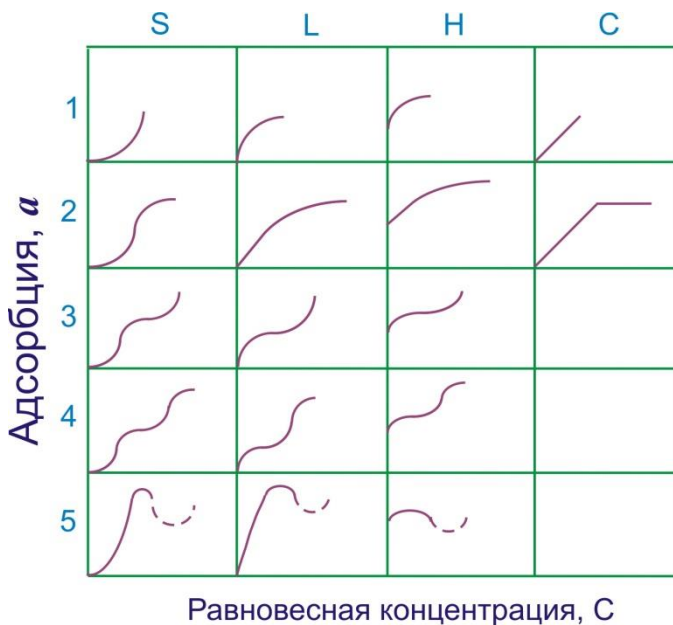


Рисунок 11.4 – Формы изотерм адсорбции

центрациях. Класс L (класс Ленгмюра) является наиболее общим. Изотермы типа L2 достигают насыщения, дальнейшая адсорбция выше этого уровня дает изотерму типа L3. Если достигается второе плато, то имеем дело с изотермой L4. Для изотерм типа L5 характерно наличие максимума. Максимум отражает изменение состояния вещества в растворе - например, ассоциацию молекул при определенной концентрации. Сходный, хотя и не столь полный, набор типов изотерм получен и для других классов.

Начальный участок изотерм S - класса выгнут относительно оси концентраций, однако далее часто следует точка перегиба, что и придает изотерме характерную S -обратную форму.

Изотермы класса H (высокое средство – high) наблюдается при чрезвычайно сильной адсорбции при очень низких

концентрациях; они пересекаются с осью ординат. Изотермы класса С (constant) имеют начальный линейный участок, что указывает на постоянное распределение растворенного вещества между раствором и адсорбентом (постоянная скорость адсорбции).

Теоретический анализ различных типов изотерм адсорбции позволяет получить много полезной информации о механизме адсорбции. При этом следует принимать во внимание величину энергии активации процесса удаления молекул адсорбата с поверхности адсорбента. Если взаимодействие между адсорбированными молекулами пренебрежимо мало, энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, а это приведет к изотерме типа L или H.

Если сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом, энергия активации возрастает и адсорбция описывается изотермой типа S. В этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей.

Изотермы типа H наблюдаются в тех случаях, когда имеет место хемосорбция.

Изотерма типа С характерна для адсорбции на микропористых адсорбентах и соответствует таким условиям, при которых число адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций. По мере заполнения одних центров появляются новые, и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного вещества.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определения понятий "адсорбция", "адсорбат", "адсорбент". От чего зависит эффективность адсорбента?

- 2 Приведите разные классификации адсорбционных процессов. Определите каждый вид адсорбции.
- 3 Как количественно характеризуют адсорбцию?
- 4 Изобразите типичную изотерму адсорбции, проведите её анализ.
- 5 Напишите уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. Какие области изотермы адсорбции описывает это уравнение?
- 6 Сформулируйте основные положения теории мономолекулярной адсорбции.
- 7 Выведите уравнение Ленгмюра и покажите, что оно описывает все участки изотермы адсорбции.
- 8 Дайте определение полимолекулярной адсорбции. Приведите уравнение БЭТ и обоснуйте его практическое использование.
- 9 Рассмотрите термодинамические параметры адсорбции. Поясните, как изменяются термодинамические параметры в адсорбционных процессах.
- 10 Проведите обзор различных изотерм адсорбции и установите причины их отличий.

РАЗДЕЛ 12 КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ

Вопросы

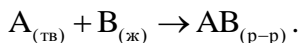
- 12.1 Гетерогенные процессы: общие представления
- 12.2 Понятие о диффузии. Законы диффузии
- 12.3 Кинетика гетерогенных реакций при стационарной линейной диффузии
- 12.4 Кинетика реакций при нестационарной линейной диффузии
- 12.5 Представление о топохимических реакциях
- 12.6 Катализ

12.1 Гетерогенные процессы: общие представления

К настоящему времени теория гетерогенных реакций разработана значительно слабее, чем теория гомогенных реакций, хотя гетерогенные реакции имеют очень большое практическое значение.

Гетерогенными называют реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазах, т.е. сама реакция протекает на границе раздела фаз. К гетерогенным относятся также процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, электрохимические процессы на границе электрод - раствор электролита, гетерогенный катализ.

Примером гетерогенной реакции может служить реакция растворения вещества А в веществе В:



Эта реакция протекает на границе раздела фаз $A_{(тв)}$ - раствор.

В общем случае гетерогенная реакция - это последовательность пяти стадий (рис. 12.1), каждая из которых имеет свои особенности:

I - доставка вещества из глубины фазы на поверхность раздела фаз;

II - адсорбция исходных веществ на поверхности раздела фаз;

III - собственно химическая реакция на поверхности раздела фаз;

IV - десорбция продуктов реакции с поверхности раздела фаз;

V - отвод продуктов реакции из зоны реакции вглубь фазы.

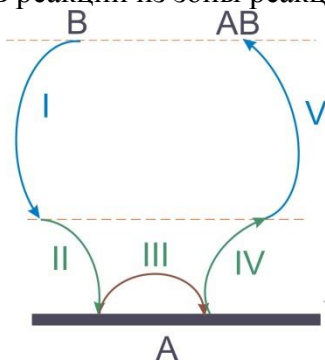


Рисунок 12.1 – Схема гетерогенной реакции

Каждая из этих стадий может быть лимитирующей, т.е. иметь самую малую константу скорости и оказывать наибольшее сопротивление процессу. Для большинства гетерогенных реакций самой медленной стадией, определяющей суммарную скорость процесса, является подвод реагирующих веществ в реакционную зону. Очень часто стадии II - IV объединяют и рассматривают их как кинетическую область гетерогенной реакции.

Транспорт реагирующих веществ может осуществляться конвекцией или диффузией. **Конвекцией** называют перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с

твердой поверхностью может происходить из-за перемещения твердого тела или, чаще всего, из-за перемешивания раствора.

Исключительное значение при протекании гетерогенных реакций имеет диффузия. Поэтому остановимся подробнее на общем описании диффузионных процессов.

12.2 Понятие о диффузии. Законы диффузии

Диффузией называется перемещение молекул вещества в неподвижной среде под действием градиента концентраций. Различают диффузию линейную и пространственную, бесконечную и ограниченную, стационарную и нестационарную. **Линейная** диффузия происходит в одном направлении, пространственная - в разных направлениях. Диффузия называется **бесконечной**, если фронт диффузии в процессе гетерогенной реакции не успевает достигнуть границы системы; диффузия является **ограниченной**, если фронт достигает границы системы. Под фронтом диффузии понимают границу внутри раствора, где еще не заметны изменения концентрации, вызванные процессом диффузии. При **стационарной** диффузии концентрация вещества в любой заданной точке пространства не меняется со временем; при **нестационарной** - меняется.

Скоростью диффузии dn/dt называют количество вещества n , проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени.

Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика. Согласно первому уравнению Фика скорость диффузии пропорциональна площади S поперечного сечения и градиенту концентраций dc/dx :

$$-\frac{dn}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (12.1)$$

Здесь D - коэффициент диффузии, m^2/s . Коэффициент диффузии есть скорость диффузии через сечение $1m^2$ при градиенте концентраций $1 \text{ моль}/m^3$. Знак "минус" в левой части

появляется потому, что диффузия происходит в сторону уменьшения концентрации, т.е. против направления градиента.

Второе уравнение Фика можно вывести, если рассматривать два поперечных сечения 1 м^2 на расстоянии dx друг от друга. Оно описывает изменение концентрации вещества в элементе объема между этими сечениями ($1 \cdot dx \text{ м}^3$) в единицу времени и для линейной диффузии имеет вид

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (12.2)$$

Для пространственной диффузии второе уравнение Фика превращается в

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (12.3)$$

Зависимость скорости диффузии от температуры задается уравнением:

$$D = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad (12.4)$$

или

$$\ln D = \ln D_0 - E_D / RT. \quad (12.5)$$

Здесь D_0 - предэкспоненциальный множитель, а E_D - энергия активации диффузии. Следует обратить внимание на сходство приведенных уравнений с уравнением Аррениуса (см. лекцию 10).

12.3 Кинетика гетерогенных реакций при стационарной линейной диффузии

Гетерогенные процессы как правило осуществляются в перемешиваемых растворах, т.е. доставка вещества к поверхности раздела осуществляется путем конвекции. Однако, согласно законам гидродинамики, поток жидкости вблизи поверхности твердого тела тормозится, причем слой жидкости молекулярных размеров, непосредственно прилегающий к поверхности, прочно удерживается на ней. Это так называемый

диффузионный слой толщиной δ , через который доставка вещества к поверхности осуществляется только за счет диффузии. Внутри слоя конвекция отсутствует. Концентрация вещества в диффузионном слое на границе с раствором равна концентрации C_0 в объеме раствора, а внутри диффузионного слоя концентрация вещества падает до величины C_s (рис.12.2). Толщина диффузионного слоя не является константой, а зависит от многих величин: плотности, вязкости раствора, скорости перемешивания раствора.

Пусть скорость стационарной диффузии и скорость реакции на первого порядка. Тогда

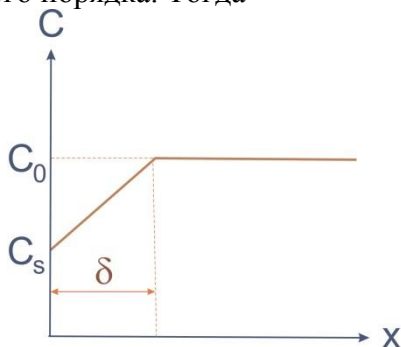


Рисунок 12.2 – Изменение концентрации реагента при стационарной конвективной диффузии

$$-D \frac{dc}{dx} = kc_s, \quad (12.6)$$

где k - константа скорости реакции первого порядка. Заменим коэффициент диффузии D константой скорости диффузии β . Учитывая, что $\beta = -D/\delta$, получаем уравнение первого закона Фика:

$$-D \frac{dc}{dx} = -D \frac{c_0 - c_s}{\delta} = \beta(c_0 - c_s) \quad (12.7)$$

и

$$\beta(c_0 - c_s) = kc_s. \quad (12.8)$$

Отсюда

$$c_s = \frac{\beta}{\beta + k} c_0. \quad (12.9)$$

Для скорости реакции W имеем

$$W = kc_s = \frac{\beta k}{\beta + k} c_0. \quad (12.10)$$

Таким образом, мы выразили скорость реакции на поверхности через концентрацию вещества в объеме. Обозначив $\beta k / (\beta + k)$ через k' , получим:

$$W = k' c_0. \quad (12.11)$$

Константа скорости k' макроскопической реакции связана с истинной константой скорости реакции k и константой скорости диффузии β соотношением:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}. \quad (12.12)$$

Возможны два крайних случая:

1 Скорость химической реакции на поверхности значительно больше скорости диффузии, т.е. $k \gg \beta$. Тогда $k' = \beta$ и $W = \beta c_0$. Следовательно, общая скорость реакции определяется скоростью диффузии (наиболее медленная стадия). Этот случай называется диффузионной областью протекания химической реакции.

Из (12.9) следует, что $c_s = (\beta/k)c_0$, так как $k \gg \beta$, то $c_s \ll c_0$, т.е. для диффузионной области характерны малые концентрации вещества на поверхности по сравнению с концентрацией в объеме.

2 Скорость химической реакции на поверхности значительно ниже скорости диффузии $k \ll \beta$. В этом случае $k' \approx k$ и $W = kc_0$. Общая скорость реакции опять определяется скоростью наиболее медленной стадии, т.е. скоростью реакции. Из (12.9) получаем $c_s \approx c_0$, т.е. концентрация реагирующих веществ на поверхности и в объеме приблизительно равны.

Когда k и β соизмеримы друг с другом наблюдается переходная область.

Механизм гетерогенной реакции сильно зависит от температуры и может меняться. Это связано с разным характером зависимости k и β от температуры. Собственно говоря, в обоих случаях закон изменения скорости с температурой можно выразить одним и тем же уравнением:

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT), \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT};$$

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_D / RT), \quad \ln \beta = \ln \beta_0 - \frac{E_D}{RT}. \quad (12.13)$$

Однако, как правило, энергия активации химической реакции значительно больше энергии активации диффузии $E_a \gg E_D$. Поэтому с ростом температуры скорость реакции растет быстрее, чем скорость диффузии, и, начиная с некоторой температуры, диффузия становится лимитирующей стадией. При низких температурах реакция протекает в кинетической области (рис. 12.3).



Рисунок 12.3 – Зависимость $\ln k' - 1/T$

12.4 Кинетика реакций при нестационарной линейной диффузии

Нестационарная диффузия наблюдается в неперемешиваемых растворах или твердых телах. Можно выделить два случая гетерогенных реакций, когда поверхность раздела фаз плоская или сферическая. Скорость реакции, контролируемой нестационарной диффузией, находится из решений уравнений Фика. Для того, чтобы решение было количественным необходимо задать начальные и граничные условия. Эти условия таковы:

1) в начальный момент времени, когда реакция на поверхности еще не началась, концентрация вещества вблизи поверхности c_s равна его концентрации c_0 в растворе:

$$t=0 \text{ и } c_s=c_0 \quad (\text{начальное условие});$$

2) если реакция на поверхности протекает очень быстро (а это неперемешиваемое условие реакций, протекающих в диффузионной области), то в любой момент времени после начала процесса концентрация вещества у поверхности практически равна нулю:

$$t=0 \text{ и } c_s=0 \quad (\text{первое граничное условие});$$

3) кроме того при полубесконечной диффузии концентрация вещества в глубине раствора должна оставаться постоянной:

$$t > 0, x = \infty \text{ и } c(x,t)=c_0 \quad (\text{второе граничное условие}).$$

Для нестационарной линейной полубесконечной диффузии, когда вещество диффундирует к плоской поверхности, решение второго уравнения Фика при этих начальном и граничных условиях имеет вид:

$$c(x, t) = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}(z);$$

$$\operatorname{erf}(z) = \int_0^z e^{-z^2} dz; \quad (12.14)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

где $c(x, t)$ - концентрация вещества в данной точке на расстоянии x от поверхности твердого тела в момент времени t ; $\operatorname{erf}(z)$ - интеграл ошибок (находится из специальных таблиц по значению z).

Подставляя найденное значение $c(x, t)$ в первое уравнение Фика, получаем уравнение для скорости нестационарного гетерогенного процесса, контролируемого линейной полубесконечной диффузией (уравнение Коттреля):

$$W = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot c_0. \quad (12.15)$$

При $t \rightarrow \infty$ $W \rightarrow 0$.

Для нестационарной сферической полубесконечной диффузии, когда реагирующей твердой поверхностью является сфера, решения уравнений Фика с заданными начальными и граничными условиями дадут:

$$W = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{c}{\sqrt{t}} + \frac{Dc}{r}, \quad (12.16)$$

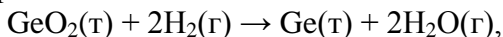
где r - радиус сферы. В данном случае по истечению длительного времени ($t \rightarrow \infty$) скорость гетерогенного процесса на сферической поверхности падает до некоторого постоянного значения

$$W_{t \rightarrow \infty} = \frac{Dc}{r}. \quad (12.17)$$

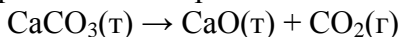
12.5 Представление о топохимических реакциях

Кинетика реакций с участием твердых веществ в настоящее время является важнейшей проблемой химической кинетики. Это связано с тем, что такие реакции лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии, технологии получения материалов электронной и полупроводниковой техники.

Большинство твердофазных реакций относятся к классу топохимических. **Топохимической** реакцией называется гетерогенная реакция, в которой участвует, по крайней мере, одно твердое вещество и получается хотя бы один твердый продукт. Примерами топохимических реакций являются восстановление диоксида германия водородом при получении полупроводникового германия



термическое разложение карбоната кальция



и многие другие реакции. Рассмотрим более подробно первую реакцию.

При взаимодействии твердого GeO_2 и газообразного водорода (реакция идет при $T \approx 600^\circ\text{C}$) образуется металлический германий. Но образуется он не по всему объему реагента, а в виде отдельных островков, называемых зародышами или ядрами (рис. 12.4). Центры этих зародышей располагаются, как правило, на поверхности исходного твердого вещества в местах дефектов. Зародыши прорастают в глубь кристалла, сначала независимо друг от друга, а затем сливаясь и образуя общий реакционный фронт.

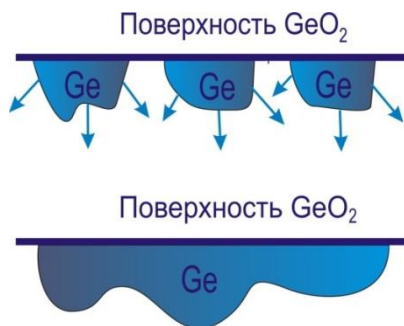


Рисунок 12.4 – Образование зоны в топохимической реакции

Топохимическая реакция, локализована в зоне на границе раздела между твердым GeO_2 и твердым Ge . Скорость топохимической реакции определяется как число зародышей германия, так и скоростью их роста, т.е. суммарной протяженностью реакционной зоны во всем образце в каждый момент времени.

О скорости протекания топохимической реакции судят по изменению степени превращения α исходного вещества:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 1 - \frac{m_t}{m_0}, \quad (12.18)$$

где m_0 и m_t - начальная масса исходного вещества и его масса через время t после начала реакции. Скорость топохимической реакции

$$W = -\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{d\alpha}{dt}. \quad (12.19)$$

Топохимические реакции характеризуются специфическими кинетическими закономерностями. В начале топохимической реакции скорость ее мала (индукционный период), затем она возрастает, проходит через максимум и снижается практически до нуля. Степень превращения при этом обычно меняется по S-образной кривой (рис.12.5).

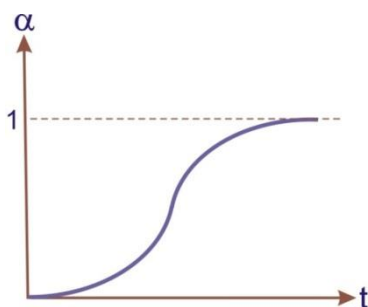


Рисунок 12.5 – Зависимость $\alpha - t$

Такой характер кинетических закономерностей можно объяснить следующим образом. По мере того как образуются зародыши фазы твердого продукта реакции, появляется реакционная поверхность раздела фаз, которая растет во времени как вследствие роста имеющихся, так и из-за образования новых зародышей. В соответствии с этим скорость реакции в начале процесса мала, а затем возрастает. По мере развития поверхности раздела фаз, растущие зародыши продукта начинают сливаться. Из-за отсутствия свободной поверхности образования новых зародышей практически не происходит. Поэтому площадь реакционной поверхности раздела твердых фаз и соответственно скорость реакции проходят через максимум. В дальнейшем слияние зародышей приводит к уменьшению реакционной поверхности и образованию сплошного слоя твердого продукта, граница которого постепенно продвигается в глубь зерна исходного твердого вещества. При этом скорость реакции постепенно падает до нуля.

Математическое описание топохимических реакций в общем виде приводит к громоздким результатам с большим числом параметров. Описание кинетики реакции, в которой зародыши образуются только на поверхности, значительно упрощается в некоторых предельных случаях.

1 Зародыши образуются медленно, так, что каждое зерно ре-

агента успевает полностью превратиться в продукт, прежде чем на его поверхности появится второй зародыш. В этом случае

$$\alpha = 1 - \exp(-kt), \quad (12.20)$$

где k - константа скорости зародышеобразования.

- 2 Зародыши возникают сразу по всей поверхности и в большом количестве. Поверхность быстро покрывается слоем продукта и реакция распространяется вглубь за счет продвижения границы раздела. Для сферического зерна это эквивалентно уменьшению с постоянной скоростью V радиуса сферы, ограничивающей не прореагировавшее вещество (рис. 12.6). Для этого случая

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - r^3 / R^3, \\ (1 - \alpha)^{1/3} &= r / R, \\ (1 - \alpha)^{1/3} &= 1 - \frac{Vt}{R}. \end{aligned} \quad (12.21)$$

Это уравнение сжимающейся сферы. Оно позволяет вычислить скорость продвижения границы раздела V , если реализованы условия, для которых выведено уравнение, и если все зерна исходного вещества имеют одинаковый размер R .



Рисунок 12.6 – Развитие топохимической реакции в зерне сферической формы

При современном уровне развития кинетики топохимических реакций часто бывает трудно решить, какому уравнению отдать предпочтение при обсуждении экспериментальных данных. Наиболее правильным, а подчас и единственным путем выбора кинетического уравнения является специальный анализ модели, заложенной в это уравнение, и выяснение ее применимости к изучаемой реакции.

12.6 Катализ

Катализ - чрезвычайно важный раздел химической кинетики. Около 90% всей продукции химических предприятий получают с использованием катализаторов.

Катализом называется изменение скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами, которые, участвуя в процессе, сами к концу реакции остаются химически неизменными.

Каталитические реакции весьма многообразны, однако до сих пор не существует общей теории катализа. Отметим некоторые общие свойства каталитических реакций.

1 Участие катализатора в реакции не отражается на ее стехиометрическом уравнении. Однако в первом приближении скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора.

2 Катализатор не смещает химического равновесия. Если реакция обратима, то катализатор в равной степени изменяет скорость прямой и обратной реакции.

3 Катализатор обладает специфичностью действия. Он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.

4 Некоторые вещества (не катализаторы) усиливают действие катализатора, другие - ослабляют. Такие вещества называются промоторами и ядами.

Катализ бывает положительный и отрицательный. Отрицательный катализ это уменьшение скорости реакции. Если нет специальной оговорки, то положительный катализ называют просто катализом.

В присутствии катализатора реакция ускоряется, т.е. увеличивается константа скорости реакции (см. раздел 10):

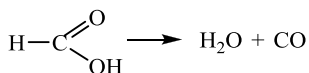
$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{S_a/R}$$

Таким образом, катализатор увеличивает скорость реакции за счет уменьшения энергии активации E_a или увеличения энтропии активации S_a (табл. 12.1 и 12.2; рис.12.7).

Таблица 12.1 – Энергии активации некоторых реакций

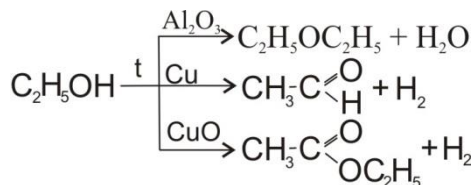
Реакция	E_a , кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	250	60	Pt
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	750	55	I_2
		20	Каталаза
$2NH_3 \rightarrow 2H_2 + N_2$	326	108	W

Таблица 12.2– Результаты изучения реакции



Катализатор	E_a , кДж/моль	Относит. число активных молекул	Ускорение реакции
Стекло	102,5	1	1
Золото	98,3	2,5	40
Серебро	129,7	0,003	40

Из табл. 12.1 видно, что разные катализаторы по-разному снижают энергию активации. Это связано с тем, что каждый катализатор ведет реакцию своим путем. Иногда этот путь может привести к совершенно другим продуктам:



Данные табл. 12.2 подтверждают вывод о том, что кроме энергии активации в каталитических реакциях изменяется и энтропия активации. Иначе, чем увеличением S_a в реакции на серебряном катализаторе нельзя объяснить увеличение скорости разложения муравьиной кислоты.

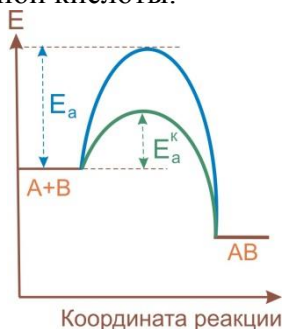
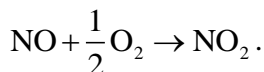
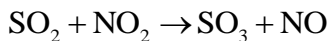


Рисунок 12.7 – Влияние катализатора на энергию активации

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. В качестве примера можно привести реакцию окисления диоксида серы кислородом в присутствии катализатора NO_2 . Механизм реакции:



с катализатором



Гомогенный катализ в растворах часто наблюдается под действием ионов H^+ или OH^- .

При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах. Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от механизма гомогенного. Атомы или группы атомов образуют на поверхности твердого катализатора неустойчивые промежуточные соединения. Благодаря этому снижается энергия активации и реакция ускоряется в том или ином термодинамически возможном направлении. Однако механизм процесса при гетерогенном катализе сложнее. Гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд стадий:

- 1) диффузия исходных веществ из объема к внешней поверхности катализатора;
- 2) диффузия исходных веществ в порах зерна катализатора;
- 3) адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- б) диффузия продуктов от внутренней поверхности зерна катализатора к поверхности пор;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в объем.

Любая из этих стадий может контролировать процесс. Таким образом, кинетические закономерности гетерогенно-каталитического процесса могут описываться как законами собственно химической кинетики, так и законами диффузии и адсорбции. Поэтому однозначное описание таких процессов невозможно.

Большую роль при гетерогенном катализе играет поверхность катализатора. Ее стараются сделать максимально большой, чтобы увеличить скорость адсорбционных процессов и тем самым суммарную скорость всего процесса. Часто катали-

затвор напыляют очень тонким слоем на поверхность веществ, имеющих пористую структуру (цеолиты, асбест, силикагель). Суммарная поверхность катализатора в этих случаях может достигать нескольких десятков тысяч м на грамм вещества.

Вопросы для самоподготовки

- 1 Дайте определение гетерогенной реакции.
- 2 Изобразите общую схему гетерогенной реакции и выделите её основные стадии.
- 3 Что такое диффузия? Приведите классификацию диффузионных процессов.
- 4 Напишите уравнения Фика и дайте характеристику величинам, входящим в эти уравнения.
- 5 Рассмотрите кинетику гетерогенной реакции при стационарной линейной диффузии.
- 6 Ознакомьтесь с основными выводами теории, которая описывает протекание реакций при нестационарной линейной диффузии.
- 7 Какие реакции называются "топохимическими"? Опишите основные особенности кинетики таких реакций.
- 8 Дайте определение понятия "катализ". Перечислите общие свойства каталитических реакций.
- 9 Определите гомогенный и гетерогенный катализ. Приведите примеры.
- 10 Назовите причины влияния катализаторов на скорость химических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

1.1 Цель и метод выполнения работы

Цель работы: экспериментально определить энтальпию реакции нейтрализации раствора едкого натра раствором соляной кислоты. Проверить выполнимость закона Гесса.

Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в специальных приборах – калориметрах. В работе используют калориметр с изотермической оболочкой (рис. 1.1).

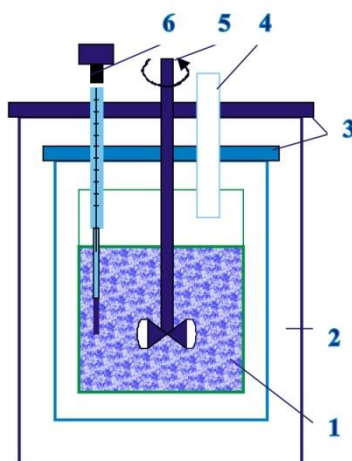


Рисунок 1.1 – Схема калориметра с изотермической оболочкой: 1 – калориметрический стакан; 2 – изотермическая воздушная оболочка; 3 – крышки; 4 – стеклянная трубка для введения реагентов; 5 – мешалка; 6 – термометр Бекмана

В предположении отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой тепловой эффект процесса Q определяют по изменению температуры в калориметре ΔT

$$Q = (K + Cm)\Delta T, \quad (1.1)$$

где K – константа калориметра, т.е. теплоемкость частей калориметра и вспомогательных устройств, участвующих в теплообмене; m и C – масса и удельная теплоемкость содержимого калориметра.

Учитывая, что реакция между NaOH и HCl проходит в водном растворе, эксперимент проводят в два этапа. На первом определяют количество теплоты (Q_1), выделяющееся при разбавлении соляной кислоты водой. На втором – количество теплоты (Q_2) в процессе смешения водных растворов едкого натра и соляной кислоты. Энтальпию реакции рассчитывают как $(Q_2 - Q_1)/\nu$, где ν – количество вещества хлороводорода, вступившего в реакцию. Массы смешиваемых растворов определяют по их объему и плотности.

1.2 Подготовка к выполнению работы

Перед выполнением работы студенту следует ознакомиться с правилами работы с растворами кислот и щелочей.

Используя рекомендуемую литературу, студентам необходимо самостоятельно изучить следующие вопросы: первый закон термодинамики; закон Гесса и его следствия; закон Гесса и его следствия; закон Кирхгофа; способы экспериментального определения тепловых эффектов.

Ознакомиться с рабочим местом, тщательно вымыть калориметрический стакан, собрать калориметр, получить у лаборанта секундомер и термометр Бекмана, усвоить последовательность и смысл выполняемых операций.

Разобраться с устройством термометра Бекмана, определить цену деления термометра.

1.3 Приборы и реактивы

Изотермический калориметр, две мерные колбы на 200 мл, мерная пипетка на 5 мл, секундомер, термометр Бекмана, раствор едкого натра (0,15 М), раствор соляной кислоты (5 М).

1.4 Порядок выполнения работы

Определить теплоту разбавления соляной кислоты водой (Q_1). Для этого:

1.4.1 С помощью мерной колбы налить в стакан 200 мл воды. Поместить калориметрический стакан в калориметр. Собрать калориметр в соответствии с рис. 1.1.

1.4.2 Включить секундомер. Каждую минуту по термометру Бекмана отмечать температуру воды с точностью 0,005 градуса (вследствие теплообмена калориметра с окружающей средой может наблюдаться как повышение, так и понижение температуры калориметрической жидкости).

1.4.3 После того как изменение температуры в калориметре установится постоянным $\sim 0,01$ градус в минуту, включить мешалку, продолжая раз в минуту отмечать температуру до тех пор, пока ее изменение в калориметре не установится на уровне $0,01^0$ или меньше.

1.4.4 Приступить к выполнению эксперимента. Для этого проводить замеры температуры в течение 14 мин через каждые 30 с. На исходе пятой минуты пипеткой через трубку 4 в калориметр влить 5 мл раствора HCl, продолжая отсчеты температуры. Результаты эксперимента занести в таблицу 1.1.

1.4.5 Выключить мешалку, разобрать калориметр, вылить раствор в раковину, промыть калориметрический стакан

и кончик термометра Бекмана дистиллированной водой. Протереть калориметрический стакан бумагой. Убрать термометр Бекмана в футляр (**Внимание! Термометр Бекмана требует осторожного обращения, его следует держать в вертикальном положении носиком вниз!**)

1.4.6 Определить теплоту смешения растворов соляной кислоты и щёлочи (Q_2) . Для этого с помощью мерной колбы налить в калориметрический стакан 200 мл раствора NaOH. Выполнить эксперимент согласно пунктам 2–5. Данные эксперимента занести в таблицу 1.1.

Таблица 1.1 – Результаты калориметрического эксперимента

Время, мин	Температура по шкале термометра Бекмана	
	Опыт 1 (H_2O)	Опыт 2 (NaOH)
0,5		
1,0		
1,5		
....		
13,5		
14,0		

1.5 Обработка результатов

1.5.1 Обработка результатов проводится на компьютере по заранее составленной программе. Результат эксперимента выдается студенту в виде распечатки, на которой приводятся исходные данные, результаты расчетов, графики.

1.5.2 Для более глубокого понимания принципа расчёта энтальпии реакции следует усвоить методику определения компьютером скачков температуры ΔT в каждом опыте:

а) Точки В и С температурной кривой (она может иметь несколько отличный от приведенного на рис.1.2 вид) проецируют на ось ординат, находят середину отрезка mn

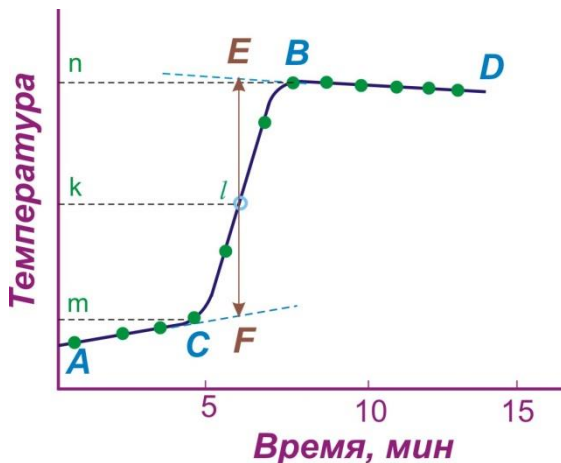


Рисунок 1.2 – Определение изменения температуры ΔT в ходе калориметрического опыта

(точка k) и проводят горизонталь kl . Через точку l проводят вертикаль. Отрезок E/F соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте.

б) Расчет Q_1 и Q_2 проводят по формуле $Q = (K + Cm)\Delta T$, где $K = 262$ Дж/К – постоянная калориметра; $C = 4,18$ Дж/г · К – удельная теплоемкость раствора; m – общая масса раствора в каждом опыте (массу раствора рассчитывают по объёму раствора и его плотности; плотность раствора соляной кислоты принимают равной 1г/мл).

в) Расчеты погрешностей экспериментального значения энтальпии реакции проводят с учетом рассчитанного по закону Гесса значения $\Delta H^0_{298} = -54400$ Дж/моль, принимаемого в качестве теоретического.

1.6 Содержание отчета

Название работы; цель работы; формулировки I закона термодинамики, закона Гесса и его следствий; краткий обзор методов определения тепловых эффектов химических реак-

ций; перечень приборов и принадлежностей; результаты эксперимента; краткие выводы.

1.7 Литература для оформления работы и подготовки теоретического материала

По конспекту изучить лекции № 1 и № 2 раздела «Химическая термодинамика». Особо обратить внимание на формулировки закона сохранения и превращения энергии, первого закона термодинамики, закона Гесса и его следствий. Понять генетическую связь между ними. Понять принцип расчета энтальпии реакции при стандартной и нестандартной температурах.

1.8 Вопросы для подготовки к защите лабораторной работы

- 1 Достигнута ли цель, поставленная перед началом работы? На каком основании можно (или нельзя) утверждать, что закон Гесса выполняется (или не выполняется)?
- 2 Объясните, что является причиной того, что экспериментальное значение энтальпии реакции больше (меньше) теоретического? Укажите на конструкционные недостатки калориметра.
- 3 Каково происхождение теоретического значения энтальпии данной реакции?
- 4 Сформулируйте закон сохранения энергии, первый закон термодинамики, закон Гесса. Найдите генетическую связь между этими законами.
- 5 Сформулируйте следствия из закона Гесса. Какова практическая значимость закона Гесса?
- 6 Можно ли заменить экспериментальное определение энтальпий реакций их расчётом? Как это сделать?
- 7 Как проводят расчёты энтальпий химических реакций для стандартных и нестандартных условий?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ВОДЫ

2.1 Цель и метод выполнения работы

Цель работы: экспериментально определить значение криоскопической постоянной воды K , сравнить экспериментально найденную величину K с ее теоретическим значением.

Для достижения поставленной цели находим зависимость понижения температуры кристаллизации $\Delta T_{\text{кр}}$ раствора от его концентрации C : $\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C$. Затем графически определяем значение криоскопической постоянной. Для определения температур кристаллизации жидкостей в работе использован криостат, схема которого приведена на рис. 2.1

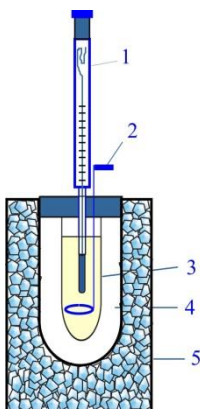


Рисунок 2.1 – Схема криостата: 1 – термометр Бекмана; 2–мешалка; 3 – пробирка с жидкостью; 4 – внешняя пробирка; 5 – стакан с охлаждающей смесью

2.2 Подготовка к выполнению

Используя рекомендуемую литературу, студентам следует самостоятельно изучить следующие вопросы: закон Рауля; свойства идеальных и реальных растворов неэлектролитов; причины, вызывающие отклонения свойств разбавленных растворов от закона Рауля. Необходимо также ознакомиться с диаграммой состояния воды и с ее помощью получить сведения о температурах кристаллизации и кипения разбавленных растворов.

Ознакомиться с рабочим местом, устройством криостата, подготовить лёд для заполнения криостата, хорошо усвоить последовательность выполняемых операций.

2.3 Приборы и реактивы

Криостат, термометр Бекмана, обычный термометр, теххимические и аналитические весы, стакан на 500 мл, мерный цилиндр, мочевины (NH_2)₂CO, поваренная соль.

2.4 Порядок выполнения работы

2.4.1 На теххимических весах взвесить пустую пробирку 3 (см. рис.2.1), налить в нее мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды и основа взвесить. Определить массу воды (m_1). Поставить пробирку в стакан с охлаждающей смесью.

2.4.2 На аналитических весах взвесить пять навесок мочевины по 0,1–0,15 г (с точностью 0,0001 г).

2.4.3 Заполнить криостат охлаждающей смесью из мелко раздробленного льда и поваренной соли.

2.4.4 Носик термометра Бекмана поместить в пробирку 3 криостата. Пробирку 3 с термометром Бекмана и проволочной мешалкой вставить во внешнюю пробирку 4.

2.4.5 Определить температуру кристаллизации воды. С этой целью, постоянно перемешивая воду, наблюдать за понижением уровня ртути в капилляре термометра Бекмана, затем резким её подъемом за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. После остановки столбика ртути в верхней точке зафиксировать температуру с точностью 0,005 °С.

2.4.6 Определить температуры замерзания растворов мочевины. Для этого:

а) извлечь пробирку 3 из криостата, нагреть ее рукой, расплавить кристаллы льда;

б) открыть пробирку, быстро всыпать первую навеску мочевины, полностью растворить кристаллы, перемешивая смесь мешалкой;

в) поместить пробирку с раствором в криостат и определить значения температуры кристаллизации раствора (см.п.2.4.5);

г) последовательно внося вторую, третью, четвертую, пятую навески в соответствии с п.7 (а–в), определить температуры кристаллизации растворов мочевины;

д) результаты криометрических исследований занести в табл.2.1

Таблица 2.1 – Результаты криометрического эксперимента

Масса мочевины, г	Температура кристаллизации по шкале термометра Бекмана, град
0	T_0
m_1	T_1
m_2	T_2
m_3	T_3
m_4	T_4
m_5	T_5

2.5 Обработка результатов

2.5.1 Обработка результатов проводится на компьютере по заранее составленной программе. Результаты эксперимента выдаются студенту в виде таблицы и графика линейной зависимости $\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C$.

2.5.2 Экспериментальное значение K находится из уравнения прямой, приведенной на графике.

2.6 Содержание отчета

Название работы; цель работы; формулировка закона Рауля; основы криометрии; перечень приборов и принадлежностей; описание криостата; результаты измерения температур кристаллизации; таблицы; графики; результаты расчетов; краткие выводы.

2.7 Литература для оформления отчета и подготовки теоретического материала

По конспекту изучить лекцию № 9 раздела «Химическое и фазовое равновесие». Понять сущность закона Рауля и его приложение к криометрическим измерениям. Теоретически обосновать понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов.

2.8 Вопросы для подготовки к защите лабораторной работы

- 1 Достигнута ли цель, поставленная перед началом работы?
- 2 Объясните методику расчёта криоскопической постоянной в данном эксперименте.

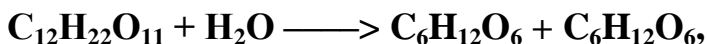
- 3 Можно ли считать, что применённый метод позволяет определить надёжное значение криоскопической постоянной воды?
- 4 Опишите конструкцию криостата. С какой целью к кристаллам льда добавляют поваренную соль?
- 5 Объясните, почему разбавленные растворы неэлектролитов кристаллизуются при температурах более низких, чем чистый растворитель?
- 6 Можно ли найденное в работе значение криоскопической постоянной использовать для определения температур кристаллизации водных растворов других веществ?
- 7 Что можно сказать о значениях температур кипения разбавленных растворов неэлектролитов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНВЕРСИИ ТРОСТНИКОВОГО САХАРА

3.1 Цель и метод выполнения работы

Цель работы: изучить кинетику реакции



Сахароза

Глюкоза

Фруктоза

Определить константу скорости и порядок изучаемой реакции.

Скорость инверсии (гидролиза) тростникового сахара (сахарозы) в нейтральной среде очень мала, но резко возрастает в присутствии сильных кислот. Кинетику этой реакции удобно изучать по изменению меняющегося во времени угла вращения плоскости поляризации исследуемого раствора. Сахароза вращает плоскость поляризации вправо, в смесь продуктов инверсии – влево. По мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным. Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся отрицательное значение угла вращения α_∞ .

Для измерения угла вращения плоскости поляризации используют специальные оптические приборы – поляриметры. С принципом работы поляриметра можно познакомиться в одном из рекомендуемых практикумов по физической химии. В данной работе используют полутеневого круговой поляриметр фирмы «Carl Zeiss».

3.2 Подготовка к выполнению работы

Перед выполнением работы следует еще раз ознакомиться с правилами электробезопасности и работы с растворами сильных кислот.

Используя рекомендуемую литературу, студентам необходимо самостоятельно изучить следующие вопросы: понятие скорости химической реакции; порядок химической реакции и способы его определения; кинетические уравнения реакций первого и второго порядков и их решения; понятие об оптически активных соединениях; принцип работы поляриметра.

Ознакомиться с рабочим местом, получить у лаборанта секундомер, усвоить последовательность и смысл выполнения операций, научиться заполнять водой поляриметрическую трубку.

3.3 Приборы и реактивы

Круговой поляриметр; секундомер; сушильный шкаф; два мерных цилиндра; две колбы на 150 мл; 10% раствор сахарозы; раствор соляной кислоты.

3.4 Порядок выполнения работы

3.4.1 Проверить работоспособность поляриметра. Для этого:

- а) включить поляриметр в сеть;
- б) извлечь из желобка поляриметра поляриметрическую трубку. Определить угол вращения. С этой целью, вращая анализатор, добиться одинаковой полутеневого освещенности всего поля зрения в окуляре. Угол поворота анали-

затора отсчитать по шкале, движущейся при его вращении, и неподвижному нониусу с точностью $0,05^\circ$ (рис.3.1). При отсутствии поляризметрической трубки в желобке поляриметра полугененое положение должно соответствовать нулю по шкале.

3.4.2 Мерным цилиндром отобрать 30 мл свежеприготовленного раствора сахарозы и внести в пустую коническую колбу.

3.4.3 Вторым мерным цилиндром отмерить 30 мл раствора соляной кислоты и смешать его с раствором сахарозы. В момент смешения включить секундомер.

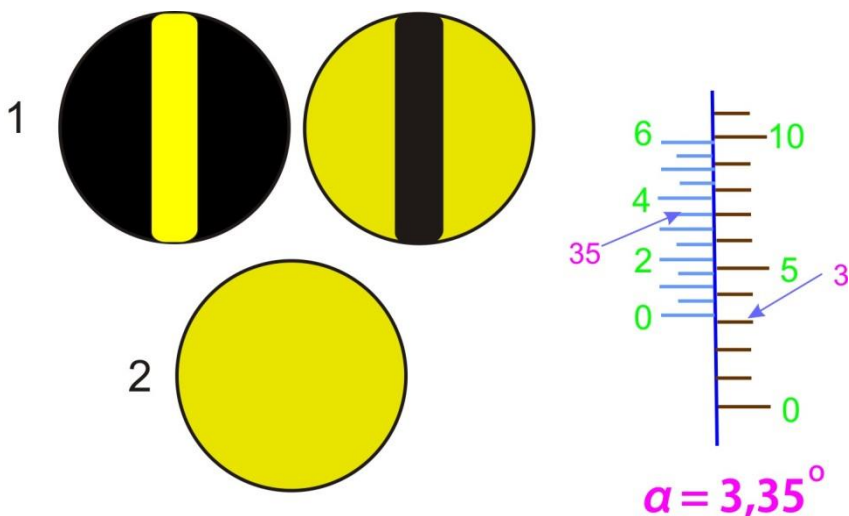


Рисунок 3.1 – Поле зрения окуляра и отсчёт по шкале поляриметра: 1 – перед измерением; 2 – в момент измерения ($\alpha = 3,35^\circ$)

3.4.4 Смесь разделить на две примерно одинаковые части. Одну, закрыв крышкой, поставить в сушильный шкаф на 1,5 часа при $T = 55^\circ\text{C}$.

3.4.5 Раствор из второй колбы быстро влить в хорошо вымытую поляриметрическую трубку. При наполнении трубки следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Для этого трубку залить до краев, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск, затем осторожно сбоку надвинуть покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. Проверить, не подтекает ли трубка, обтереть ее снаружи фильтровальной бумагой, обратив особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих торцы трубки, и поместить ее в желобок поляриметра.

3.4.6 Через каждые 5 минут с момента включения секундомера в течение часа проводить измерения угла вращения. Каждое отдельное измерение выполнять по возможности быстро, фиксируя время отсчета по секундомеру.

3.4.7. Вылить раствор из поляриметрической трубки, промыть её и стёклышки дистиллированной водой.

3.4.8 Определить угол вращения, отвечающий концу реакции α_{∞} . Для этого через 1,5 часа с начала реакции поляриметрическую трубку заполнить охлажденным до температуры опыта раствором реакционной смеси, находившейся при 55°C. Измерить α_{∞} .

3.4.9 Результаты измерений занести в табл. 3.1

Таблица 3.1 – Результаты кинетического эксперимента

$\alpha_{\infty} = \dots$	
t, мин	α , град
0	
5	
10	
...	
55	
60	

3.5 Обработка результатов

3.5.1 Обработка результатов проводится на компьютере по заранее составленной программе. Результаты расчета выдаются студенту в виде распечатки, на которой приводится таблица 3.1 и график кинетической зависимости.

3.5.2 Значения констант скорости реакции (k), приведенные в итоговой таблице, рассчитаны по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty};$$

где α_0 , α_t , α_∞ – углы вращения плоскости поляризации, отвечающие началу реакции, моменту времени t и концу реакции.

3.6 Содержание отчета

Название работы; цель работы; решение кинетического уравнения для реакции первого порядка; константа скорости реакции, ее физический смысл и размерность; обзор методов определения порядка реакции; описание принципа работы поляриметра; результаты эксперимента.

3.7 Литература для оформления работы и подготовки теоретического материала

По конспекту изучить лекцию № 10 (раздел «Химическая кинетика»). Усвоить понятия: скорость реакции, кинетическое уравнение химической реакции, классификация химических реакций по механизму (простые и сложные), молекулярности и порядку. Понять принципы установления порядка химических реакций интегральными способами. Используя графический способ и способ подстановки, по данным своего эксперимента подтвердить первый порядок изучаемой реакции. Разобраться в методике проведенных расчетов.

3.8 Вопросы для подготовки к защите лабораторной работы

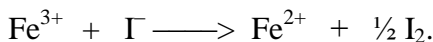
- 1 Достигнута ли цель, поставленная перед началом работы?
- 2 По результатам эксперимента поясните методику расчёта константы скорости реакции. Какова её размерность?
- 3 Объясните, на каком основании в данном кинетическом эксперименте измерялась не концентрация одного из веществ в растворе, а угол вращения плоскости поляризации раствора?
- 4 Какие способы определения порядка химических реакций известны? Что принципиально отличает друг от друга дифференциальные и интегральные способы определения порядка реакций?
- 5 Что называют кинетическим уравнением химической реакции? Запишите кинетическое уравнение для изучаемой реакции.
- 6 Учитывая первый порядок данной реакции, объясните, как количественно зависит её скорость от концентраций реагирующих веществ (сахарозы и воды).
- 7 Может ли эта же реакция иметь другой порядок? Как для этого нужно проводить реакцию?
- 8 По своим экспериментальным данным, используя разные интегральные способы, подтвердите первый порядок изучаемой реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЙОДИД–ИОНОВ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(3+)

4.1 Цель и метод выполнения работы

Цель работы: определить частные порядки и общий порядок химической реакции



Дифференциальное кинетическое уравнение реакции

$$W = \left(- \frac{dC}{dt} \right)_{t=0} = k C_{\text{oFe}^{3+}}^{n_1} C_{\text{oI}^-}^{n_2}, \quad (4.1)$$

где $C_{\text{oFe}^{3+}}$ и C_{oI^-} начальные концентрации Fe^{3+} и Γ .

Экспериментальное определение частных порядков реакции по ионам Fe^{3+} (n_1) и ионам Γ (n_2) выполняют методом графического дифференцирования.

n_1 находят из серии экспериментов, в которой изменяют $C_{\text{oFe}^{3+}}$, а C_{oI^-} сохраняют постоянной.

Аналогично определяют n_2 , проводя ряд опытов, в которых $C_{\text{oFe}^{3+}} = \text{const}$, а C_{oI^-} в каждом опыте разная.

Частные порядки n_1 и n_2 находят в каждом случае из уравнений линейных зависимостей $\ln W - \ln C_{\text{o}}$. Общий порядок реакции $n = n_1 + n_2$.

4.2 Подготовка к выполнению работы

Перед выполнением работы следует еще раз ознакомиться с правилами техники безопасности при работе в лаборатории физической химии.

Используя рекомендуемую литературу, студентам необходимо самостоятельно изучить следующие вопросы: понятие скорости химической реакции; способы определения порядка реакции дифференциальными и интегральными способами.

Ознакомиться с рабочим местом, вымыть используемую посуду, получить у лаборанта секундомер, усвоить последовательность и смысл выполняемых операций.

На черновике подготовить четыре таблицы (табл. 4.3) для внесения результатов эксперимента.

4.3 Приборы и реактивы

Четыре пронумерованные конические колбы на 100 мл; шесть маркированных бюреток; секундомер; растворы: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; KI ; H_2SO_4 ; K_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; дистиллированная вода; 1 % раствор крахмала.

4.4 Порядок выполнения работы

Частные порядки n_1 и n_2 определяют отдельно по заданию преподавателя.

4.4.1 В четыре колбы из бюреток налить растворы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KI , H_2SO_4 , K_2SO_4 и дистиллированную воду в тех количествах, которые указаны в табл. 4.1 (для определения n_1) или в табл. 4.2 (для определения n_2). В каждую колбу внести по две капли раствора крахмала (индикатор на йод). Уровень раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке установить на нулевое деление.

4.4.2 В колбу 1 влить из бюретки 2 мл раствора KI в случае определения n_1 или 2 мл раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в случае определения n_2 и одновременно включить секундомер (секундомер выключить только после выполнения операций 4.4.2–4.4.6 !). Сразу же внести первую порцию раствора тиосульфата натрия (объем порции для каждой колбы устанавливае-

тся преподавателем в зависимости от температуры проведения эксперимента).

Таблица 4.1 – Объемы реагентов в смеси для определения n_1

Раствор	Объем раствора, мл			
	колба 1	колба 2	колба 3	колба 4
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,0	3,0	4,0	5,0
H_2SO_4	1,0	1,0	1,0	1,0
K_2SO_4	3,0	2,0	1,0	0,0
H_2O	2,0	2,0	2,0	2,0

Таблица 4.2 – Объемы реагентов в смеси для определения n_2

Раствор	Объем раствора, мл			
	колба 1	колба 2	колба 3	колба 4
KI	2,0	3,0	4,0	5,0
H_2SO_4	1,0	1,0	1,0	1,0
K_2SO_4	3,0	2,5	2,5	2,0
H_2O	2,0	1,5	0,5	0,0

4.4.3 Раствор перемешать и наблюдать за изменением его окраски на фоне листа белой бумаги.

4.4.4 По секундомеру отметить время появления первых заметных глазу признаков синевы в растворе (t_1).

4.4.5 Внести вторую порцию раствора тиосульфата натрия и определить время появления первых признаков синевы (t_2).

4.4.6 Аналогично определить t_3 , t_4 .

4.4.7 Выключить секундомер.

4.4.8 Выполнить операции 2–7 для колб 2, 3, 4.

4.4.9 Вылить содержимое всех колб в сливную канализацию, вымыть колбы, привести в порядок рабочее место.

4.4.10 Результаты кинетических измерений для каждой колбы занести в табл.4.3 (4 таблицы)

Таблица 4.3 – Результаты эксперимента по определению частного порядка реакции

Колба №

	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	t , сек
1		
2		
3		
4		

Здесь $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – суммарный объем раствора тиосульфата натрия, введенного в систему к моменту времени t .

4.5 Обработка результатов

4.5.1 Обработка результатов эксперимента проводится на компьютере по заранее составленной программе. Результаты расчетов выдаются студенту в виде листа бумаги, на котором приводятся таблицы и графики с исходными данными и результатами расчетов.

4.5.2 Необходимо разобраться с методикой расчета частного порядка реакции. Для этого уяснить смысл величин, приведенных в таблицах и графиках. Здесь:

V – общий объем реакционной смеси, мл;

C – концентрация иона Fe^{2+} в каждый момент времени t , моль/л;

B – коэффициент уравнения $1/C = A + B \cdot 1/t$, обратно пропорциональный скорости химической реакции (W);

C_0 – начальная концентрация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (определение n_1) или KI (определение n_2), моль/л.

4.5.3 Определить общий порядок $n = n_1 + n_2$ химической реакции и, основываясь на численном значении n , предположить простую или сложную данную реакцию.

4.6 Содержание отчета

Название работы; цель работы; краткие теоретические сведения по химической кинетике; обзор методов определения порядка реакции; перечень приборов и принадлежностей; результаты измерений скорости реакции; расчеты порядка реакции; графики; таблицы; краткие выводы.

4.7 Литература для оформления работы и подготовки теоретического материала

По конспекту изучить лекцию № 10 (раздел «Химическая кинетика»). Усвоить понятия: скорость реакции, кинетическое уравнение химической реакции, классификация химических реакций по механизму (простые и сложные), молекулярности и порядку. Понять принципы установления порядка химических реакций интегральными способами. Используя конспект лекций обосновать схему проведения эксперимента по определению порядка химической реакции дифференциальным способом, который был использован в работе.

4.8 Вопросы для подготовки к защите лабораторной работы

- 1 Дайте определение понятию «порядок химической реакции».
- 2 Достигнута ли цель, поставленная перед началом работы?
- 3 В чём принципиальное отличие в методике работы по определению n_1 и n_2 ?
- 4 Какие выводы можно сделать, рассчитав общий порядок данной реакции?
- 5 На какие группы делятся все химические реакции по их механизму? Что понимают под термином «механизм» реакции?

- 6 Что называют молекулярностью химической реакции? Приведите классификацию простых реакций по их: 1) молекулярности; 2) порядку.
- 7 Какие химические реакции называют «формально-простыми»?

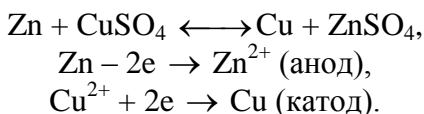
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

5.1 Цель и метод выполнения работы

Цель работы: изучить температурную зависимость ЭДС гальванического элемента, вычислить температурный коэффициент dE/dT , а также изменение энтальпии ΔH , энергии Гиббса ΔG и энтропии ΔS для реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Гальваническим элементом называют устройство, в котором энергия химической реакции (обязательно окислительно–восстановительной), преобразуется в электрическую. Любой гальванический элемент состоит из двух электродов – катода и анода, погруженных в растворы электролитов. Между этими растворами устанавливают контакт с помощью электролитного мостика. На катоде протекает реакция восстановления ионов из раствора, а на аноде – реакция окисления материала анода. В исследуемом гальваническом элементе протекают процессы:



Измерить ЭДС гальванического элемента с помощью обычного (даже самого чувствительного) вольтметра нельзя, т.к. последний показывает не ЭДС, а падение напряжения, зависящее от сопротивления вольтметра.

Для измерения точного значения ЭДС гальванического элемента необходимо добиться **обратимости** протекаемого процесса. Это достигается путем компенсации тока гальвани-

ческого элемента встречным током от аккумулятора. Такая схема измерения, поэтому, называется **компенсационной**.

В данной работе для измерения ЭДС применяют высокоомный потенциометр Р-37, содержащий все элементы компенсационной установки. На панели прибора находятся клеммы для подключения аккумуляторной батареи, нормального элемента Вестона, исследуемого элемента и нуль-инструмента (гальванометра с чувствительностью $10^{-8} - 10^{-9}$ А/деление), декады сопротивлений и температурный корректор.

5.2 Подготовка к выполнению работы

Перед выполнением работы следует еще раз ознакомиться с правилами техники безопасности при работе в химической лаборатории, с правилами электробезопасности.

Используя рекомендуемую литературу студентам необходимо самостоятельно изучить следующие вопросы: возникновение электродного потенциала на границе металл-раствор; принцип работы гальванического элемента; сущность компенсационного метода измерения ЭДС; термодинамика гальванического элемента; уравнения Гиббса – Гельмгольца.

Ознакомиться с рабочим местом, усвоить последовательность и смысл выполняемых операций.

5.3 Приборы и реактивы

Электродные стаканы с насыщенными растворами сульфатов цинка и меди, медный и цинковый электроды, электродный мостик, аккумулятор, потенциометр Р-37, нормальный элемент Вестона, электроплитка, термометр, водяная баня, соединительные провода.

5.4 Порядок выполнения работы

5.4.1 Подготовить электроды к работе. Для этого: электроды зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, погрузить в электродные стаканы с растворами $\text{CuSO}_4(\text{Cu})$ и $\text{ZnSO}_4(\text{Zn})$.

5.4.2 Концы электролитного мостика промыть дистиллированной водой, обернуть фильтровальной бумагой и ввести в электродные сосуды.

5.4.3 На крышке одного из электродов закрепить термометр.

5.4.4 Собрать схему (рис. 5.1) для измерения ЭДС медно–цинкового гальванического элемента.

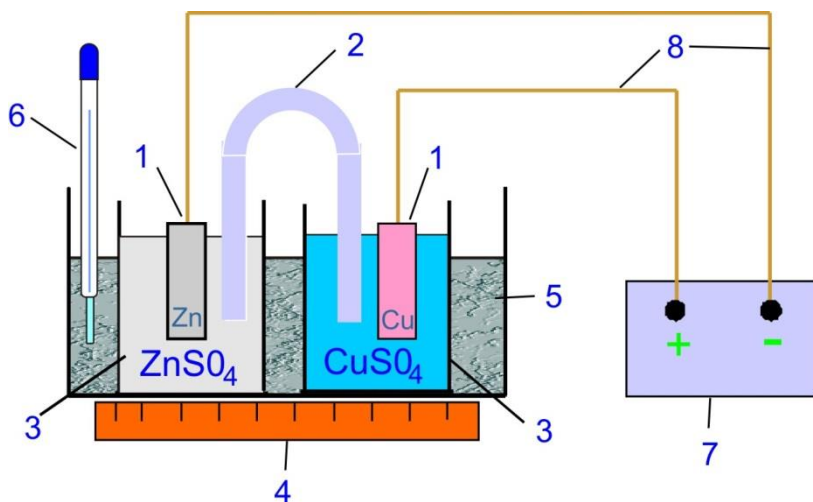


Рисунок 5.1 – Схема установки для измерения ЭДС медно-цинкового гальванического элемента: 1 – электроды; 2 – электролитный мостик; 3 – электродные стаканы с растворами; 4 – электроплитка; 5 – водяная баня; 6 – термометр; 7 – потенциометр; 8 – соединительные провода

5.4.5 Измерить ЭДС гальванического элемента при температурах $20-60^{\circ}\text{C}$ приблизительно через каждые 10 градусов. С этой целью:

а) в водяную баню налить водопроводную воду. Термостатировать растворы $5-10$ мин при температуре T_1 ;

б) измерить ЭДС гальванического элемента при температуре T_1 . Для этого переключатель рода работ потенциометра перевести на измеряемую цепь и с помощью измерительных декад сопротивлений установить стрелку нульинструмента в нулевое положение. Измеряемая ЭДС E_1 равна сумме показаний на всех декадах. При измерениях следует переключатель рода работ лишь кратковременно переводить на измеряемую цепь, сразу же возвращая его в нерабочее положение;

в) включить электроплитку и нагреть воду в водяной бане приблизительно на 10°C . После термостатирования при температуре T_2 измерить ЭДС гальванического элемента E_2 ;

г) измерить E_3, E_4, E_5 в соответствии с пп. б и в;

д) разобрать рабочую установку, сполоснуть дистиллированной водой электроды и электролитный мостик.

5.4.6 Данные измерений занести в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты измерения ЭДС гальванического элемента

T, K	$E, \text{В}$
T_1	E_1
$T_2=T_1+10^{\circ}$	E_2
$T_3=T_2+10^{\circ}$	E_3
$T_4=T_3+10^{\circ}$	E_4
$T_5=T_4+10^{\circ}$	E_5

5.5 Обработка результатов

5.5.1 Обработка результатов эксперимента проводится на компьютере по заранее составленной программе. Студент получает распечатку с таблицей и графиком, в которых содержатся результаты эксперимента и расчеты.

5.5.2 Следует обратить внимание на основные принципы расчетов:

а) в исследуемом интервале температур зависимость

$E = f(T)$ линейна. Температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT}$ находится из уравнения этой зависимости.

б) Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе, рассчитываются по формулам:

$$\Delta G = -zFE,$$

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT},$$

$$\Delta H = -zFE + zFT \frac{dE}{dT},$$

где z – число электронов, участвующих в электродном процессе; $F = 9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

5.6 Содержание отчета

Название работы; цель работы; определение гальванического элемента; определения понятий энтальпия, энтропия, энергия Гиббса; уравнение Гиббса–Гельмгольца; компенсационный метод измерения ЭДС; перечень приборов и принадлежностей; результаты измерения ЭДС; таблицы; графики; краткие выводы.

5.7 Литература для оформления работы и подготовки теоретического материала

По конспекту изучить материал лекции № 4, особо обратив внимание на смысл уравнений Гиббса–Гельмгольца. По рекомендованному учебнику разобрать сущность процессов, протекающих в медно–цинковом гальваническом элементе.

5.8 Вопросы для подготовки к защите лабораторной работы

- 1 Достигнута ли цель, поставленная перед началом работы?
- 2 Дайте определение гальваническому элементу. Опишите устройство гальванического элемента, изучаемого в данной работе.
- 3 Напишите уравнение реакции, лежащей в основе работы данного гальванического элемента.
- 4 Как нужно проводить эту реакцию, чтобы: 1) работы была максимальна; 2) работа равнялась нулю. Чему будет равен тепловой эффект реакции в каждом из этих случаев?
- 5 Чему равен температурный коэффициент ЭДС данного гальванического элемента? Какова его размерность?
- 6 С учётом численного значения температурного коэффициента ЭДС и его размерности поясните, как количественно зависит ЭДС данного гальванического элемента от температуры. Может ли температурный коэффициент ЭДС быть отрицательным? Что это значит?
- 7 О чём говорят знаки перед рассчитанными значениями ΔH , ΔG , ΔS ?

РАССЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

Задача 1

Вычислить энтальпию заданной реакции (таблица 1) при температуре Т и установить, насколько при этой температуре тепловой эффект реакции при постоянном давлении Q_p отличается от теплового эффекта реакции при постоянном объеме Q_v .

Таблица 1 – Исходные данные для задач 1, 2, 3

Вариант	Реакции	Т,К	Вариант	Реакции	Т,К
01	$2H_2+CO=CH_3OH(r)$	500	14	$SO_2+Cl_2=SO_2Cl_2(r)$	400
02	$4HCl(r)+O_2=2H_2O(r)+2Cl_2$	600	15	$CO+3H_2=CH_4(r)+H_2O(r)$	900
03	$NH_4Cl(r)=HCl(r) + NH_3$	500	16	$4CO+2SO_2=S_2(r)+4CO_2$	700
04	$2N_2+6H_2O(r)=4NH_3+3O_2$	1200	17	$CO+Cl_2 =COCl_2(r)$	400
05	$4NO+6H_2O(r)=4NH_3+5O_2$	800	18	$CO_2+H_2=CO+H_2O(r)$	900
06	$2NO_2=2NO+O_2$	500	19	$CO_2+4H_2=CH_4(r)+2H_2O(r)$	800
07	$Mg(OH)_2(r)=MgO(r)+H_2O(r)$	400	20	$2CO_2=2CO+O_2$	500
08	$CaCO_3(r)=CaO(r)+CO_2$	700	21	$2CO+2H_2=CH_4(r)+CO_2$	400
09	$N_2O_4=2NO_2$	400	22	$C_2H_6(r)=C_2H_4(r)+H_2$	500
10	$Ca(OH)_2(r)=CaO(r)+H_2O(r)$	350	23	$C_2H_5OH(r)=C_2H_4(r)+H_2O(r)$	400
11	$S_2(r)+4H_2O(r)=2SO_2+4H_2$	900	24	$CH_3CHO(r)+H_2=C_2H_5OH(r)$	450
12	$S_2(r)+4CO_2=2SO_2+4CO$	800	25	$C_6H_6(r)+3H_2=C_6H_{12}(r)$	800
13	$2SO_2+O_2=2SO_3$	600			

Методические указания к решению

- 1 Изучив разделы 1 и 2 теоретической части, определите, изменениям каких функций состояния системы равны тепловые эффекты Q_p и Q_v и как связаны эти функции между собой?
- 2 Рассчитайте энтальпию реакции при стандартной температуре.
- 3 Запишите уравнение Кирхгофа в общем виде.

- 4 Рассчитайте Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ и по уравнению Кирхгофа определите энтальпию реакции при температуре T .
- 5 Рассчитайте разницу $Q_p - Q_v$.

Задача 2

Рассчитайте энтальпию заданной реакции (таблица 1):

- 1 При стандартных условиях, используя правило, вытекающее из закона Гесса.
- 2 Для температуры T , используя приближения уравнения Кирхгофа, которые учитывают зависимость теплоёмкостей веществ от температуры:

2.1 Теплоёмкости веществ от температуры не зависят.

2.2 Теплоёмкости веществ от температуры зависят.

Необходимые для расчётов термодинамические характеристики веществ взять в табл. А.1.

Методические указания к решению

- 1 Рассчитайте ΔH_{298}^0 .
- 2 Рассчитайте ΔC_p для стандартных условий. Приняв, что ΔC_p не зависит от температуры, рассчитайте ΔH_T .
- 3 Рассчитайте значения Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ и по развёрнутой формуле уравнения Кирхгофа найдите точное значение ΔH_T .

Задача 3

- 1 Вычислить изменение энтальпии ΔH^0_{298} для заданной реакции (таблица 1). Обратить внимание на знак полученной величины и указать, экзотермична или эндотермична данная реакция.
- 2 Вычислить изменение энтальпии заданной реакции для температуры T (ΔH_T) по развёрнутой формуле закона Кирхгофа. Необходимые для расчёта данные взять в табл. А.1.
- 3 С учётом зависимости константы равновесия от температуры $\lg K_p = a/T + b \cdot \lg T + c \cdot T + d$ рассчитайте значение K_p для заданной температуры T , взяв значения коэффициентов a , b , c , d из табл. А.2.
- 4 Построить график зависимости $\lg K_p = f(T)$. Для этого выбрать 5 точек через 50° в интервале температур $(T - 100) - (T + 100)$ К.
- 5 Из построенного графика найти тепловой эффект реакции и сравнить его с рассчитанными значениями в пп.1 и 2.

Методические указания к решению

- 1 Рассчитайте ΔH^0_{298} .
- 2 Запишите уравнение Кирхгофа в общем виде.
- 3 Рассчитайте Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ и по уравнению Кирхгофа определите энтальпию реакции при температуре T .
- 4 На компьютере постройте график линейной зависимости $\ln K_p = f(1/T)$. На плоскость графика выведите уравнение прямой и сравните его с уравнением изобары химической реакции (раздел 5 теоретической части).
- 5 Из построенного графика найдите тепловой эффект реакции и сравните его с рассчитанными значениями в пп.1 и 3.

Задача 4

- 1 Вычислить изменение стандартной энтальпии ΔH^0_{298} для заданной реакции (таблица 2).
- 2 Вычислить изменение энтальпии заданой реакции для температуры Т (ΔH_T) по развёрнутой формуле закона Кирхгофа (табл. А.1).
- 3 Найти изменение энергии Гиббса (ΔG^0_{298}) для заданой реакции, рассчитав ΔS^0_{298} и, используя ранее найденное значение ΔH^0_{298} .
- 4 Используя найденную величину ΔG^0_{298} , найти значение константы равновесия данной реакции K_p при 298 °С. Установить размерность константы равновесия.
- 5 Рассчитать $\Delta S_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT$ и найти ΔG_T .
- 6 Используя найденную величину ΔG_T , рассчитать значение константы равновесия K_p для температуры Т.
- 7 Сделать вывод о влиянии температуры на направление смещения химического равновесия.

Таблица 2 – Исходные данные для задачи 4

Вариант	Реакция	Т,К	Вариант	Реакция	Т,К
01	$\frac{1}{2}\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \frac{1}{2}\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	738	14	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	1428
02	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	593	15	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	1273
03	$\frac{1}{2}\text{CH}_4 = \frac{1}{2}\text{C} + \text{H}_2$	1173	16	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$	673
04	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	723	17	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	1173
05	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	773	18	$\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$	323
06	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	873	19	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	473
07	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO} + \text{H}_2$	623	20	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	773
08	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	1373	21	$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$	1273
09	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	1473	22	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	293
10	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	643	23	$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2$	523
11	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	1273	24	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	573
12	$\frac{1}{2}\text{C} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 = \text{CO}$	883	25	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$	473
13	$2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	1573			

Методические указания к решению

- 1 Рассчитайте ΔH^0_{298} .
- 2 Рассчитайте Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ и по уравнению Кирхгофа определите энтальпию реакции при температуре T .
- 3 Рассчитайте энтропию химической реакции ΔS^0_{298} и ΔS_T (раздел 3 теоретической части).
- 4 Энергию Гиббса реакции для стандартной и нестандартной температур рассчитайте по уравнению $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.
- 5 Константы химического равновесия рассчитайте по уравнению $\Delta G = -RT \ln K_p$.
- 6 Вывод о влиянии температуры на химическое равновесие сделать двумя способами: 1) сравнивая значения констант равновесия при стандартной и нестандартной температурах; 2) исходя из принципа Ле-Шателье - Брауна (раздел 5 теоретической части).

Задача 5

Рассчитать изменение энтропии ΔS данной массы вещества при нагревании (охлаждении) его в интервале температур от T_1 до T_2 , если известны температуры плавления и кипения, теплоёмкости в разных агрегатных состояниях, энтальпии плавления и испарения (таблица 3).

Методические указания к решению

- 1 Обратите внимание на размерности всех величин, приведённых в условии задачи.
- 2 Запишите выражение (раздел 3) для расчёта изменения энтропии ΔS 1 моль вещества при нагревании его от T_1 до T_2 . Учтите при этом возможные фазовые переходы.
- 3 Принимая во внимание данную массу вещества внесите изменения в записанное уравнение и сделайте расчёт ΔS . Следите, чтобы все слагаемые в формуле для вычисления имели одну и ту же размерность.

Таблица 3 – Исходные данные для задачи 5

Вариант	Вещество	Масса, кг	T ₁ , К	T ₂ , К	Плавление		Испарение		Удельная теплоёмкость C _p , КДж/кг·К		
					T _{пл} , К	$\frac{\Delta H_{пл}}{КДж}$ моль	T _{кип} , К	$\frac{\Delta H_{исп}}{КДж}$ моль	твёрдое	жидкое	газ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Br ₂	20	240	350	265,9	10,551	332,2	30,733	0,674	0,461	0,225
2	H ₂ O	27	260	400	273,2	6,138	373,2	45,069	1,570	4,187	1,919
3	Hg	50	220	650	234,3	2,332	620,2	63,642	0,137	0,139	0,104
4	CCl ₄	15	250,3	370	250,3	2,512	349,9	30,021	-	0,846	0,543
5	HCOOH	20	260	400	281,5	12,687	373,7	23,112	1,620	2,135	1,058
6	CH ₃ OH	25	175,3	400	175,3	3,170	337,9	35,296	-	2,512	1,371
7	CH ₃ COOH	30	260	430	289,8	11,724	391,4	24,410	2,039	2,057	1,197
8	CHCl ₃	20	209,7	350	209,7	9,211	334,4	29,323	-	0,963	0,545
9	(CH ₃) ₂ CO	25	160	350	178,6	5,719	329,2	31,896	2,261	2,177	1,129
10	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	140	350	156,9	7,537	307,2	26,713	1,256	2,215	1,934
11	C ₅ H ₁₂	40	143,5	330	143,5	8,241	309,3	25,813	-	2,261	1,667
12	C ₆ H ₆	25	260	400	278,7	9,836	353,3	30,774	1,468	1,842	1,046
13	C ₆ H ₁₄	30	177,8	350	177,8	13,038	341,9	28,890	-	2,248	1,162
14	C ₆ H ₅ CH ₃	50	160	400	178,2	6,624	383,8	33,538	0,921	1,884	1,281
15	C ₆ H ₁₂	40	260	400	279,7	2,679	354,2	30,733	1,507	1,842	1,233
16	C ₁₀ H ₈	50	300	550	353,5	19,302	491,2	43,541	1,612	2,094	1,023

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
17	$C_6H_5C_2H_5$	25	286,5	450	286,5	17,125	411,4	36,691	-	1,964	1,891
18	C_8H_{10}	30	277,9	450	277,9	11,282	419,2	36,720	-	1,717	1,226
19	$AlCl_3$	40	180	500	192,4	35,3	429,5	37,47	0,682	0,974	0,539
20	$AlBr_3$	10	350	550	370,6	11,3	511	51,1	0,376	0,469	0,289
21	$CaCl_2$	20	1000	2300	1055	28,5	2230	235,3	0,654	0,924	0,532
22	$SbCl_3$	50	300	550	346,4	12,6	493,6	43,54	0,483	0,586	0,339
23	$PbCl_2$	25	700	1300	771	24,3	1220	38,18	0,277	0,375	0,199
24	$SnCl_2$	30	500	1000	520	14,53	925	81,64	0,398	0,543	0,286
25	$ZnCl_2$	40	550	1050	590	10,26	1005	119,3	0,497	0,742	0,418

Задача 6

Газообразные вещества А и В реагируют по заданному уравнению (таблица 4) с образованием газообразного вещества С. Выразить константу химического равновесия K_p через равновесное количество вещества С, равное Z, если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических количествах, а общее равновесное давление в системе равно P.

Рассчитать значения K_p и K_c при $T = 500 \text{ K}$, если $P = 9730960 \text{ Па}$, а $Z = 0,45$ моль.

Таблица 4 – Исходные данные для задачи 6

Вариант	Уравнение реакции	Вариант	Уравнение реакции
01	$A + B = \frac{1}{2}C$	14	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = 3C$
02	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = 2C$	15	$A + 3B = 3C$
03	$3A + B = C$	16	$3A + B = 3C$
04	$2A + 3B = 3C$	17	$A + 2B = 2C$
05	$2A + \frac{1}{2}B = 2C$	18	$A + 2B = 3C$
06	$3A + \frac{1}{2}B = C$	19	$A + B = 2C$
07	$A + 2B = C$	20	$2A + 2B = C$
08	$A + B = 3C$	21	$2A + 2B = 3C$
09	$\frac{1}{2}A + B = 2C$	22	$3A + 3B = 2C$
10	$\frac{1}{2}A + B = 3C$	23	$\frac{1}{2}A + B = \frac{1}{2}C$
11	$2A + \frac{1}{2}B = 3C$	24	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = C$
12	$2A + 3B = 2C$	25	$A + B = \frac{2}{3}C$
13	$3A + \frac{1}{2}B = 3C$		

Методические указания к решению

- 1 Запишите выражение для расчёта константы химического равновесия K_p . Наметьте путь расчёта входящих в это выражение величин. Для этого:
 - 1.1 По уравнению реакции рассчитайте количества веществ А и В, затраченные на образование Z моль вещества С.
 - 1.2 Рассчитайте равновесные количества А и В.
 - 1.3 Рассчитайте суммарное равновесное количество всех веществ и мольные доли всех трёх компонентов в равновесной смеси.
 - 1.4 Рассчитайте равновесные парциальные давления всех веществ.
- 2 Рассчитайте K_p , запишите размерность этой величины, исходя из общей формулы.
- 3 Запишите формулу, связывающую K_p и K_c и рассчитайте K_c . Укажите размерность K_c .

Задача 7

По зависимости давления насыщенного пара P от температуры T , плотности данного вещества в твёрдом $\rho_{\text{тв}}$ и жидком $\rho_{\text{ж}}$ (кг/м^3) состояниях и его молярной массе M (г/моль) (таблица 5) выполнить следующее:

- 1 Построить график зависимости $\ln P$ от $1/T$ для твёрдого и жидкого состояний (график строить на компьютере в одной системе координат, для каждой прямой вывести её уравнение).
- 2 Определить координаты тройной точки (P и T).
- 3 Рассчитать значения энтальпий сублимации, испарения и плавления.
- 4 Определить температуру кипения вещества при нормальном давлении.

Методические указания к решению

- 1 Изучите разделы 6.1 и 6.2 теоретической части. Обратите внимание на интегральное уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
- 2 С помощью программы Excel постройте графики, выведите уравнения прямых на плоскость графика (см. Приложение В).
- 3 Уравнения обеих прямых используйте для всех расчётов задачи.

Таблица 5 – Исходные данные для задачи 7

Вариант	Агрегатное состояние			
	Твёрдое		Жидкое	
	Т,К	Р, Па	Т,К	Р, Па
1	2	3	4	5
01	268,2	401	269,2	505
	269,2	437	271,2	533
	270,2	475	273,2	573
	271,2	517	275,2	656
	272,2	533	278,2	760
			283,2	982
			299,2	1600
02	248	7998	260	23327
	254	13300	265	27190
	258	17995	270	31860
	259	19995	278	40290
	260	23327	280	40555
			282	47990
03	55	1333	60	12663
	58	3999	64	17329
	60	7332	66	22394
	62	11997	67,8	27993
	63	14663	69	31992
	64	17329	71	39990
04	100	4132	105	17329
	104	8531	112	29659
	107	14663	114	34738
	109	19995	115	38657
	110,5	25367	116	46435
	112	29653	117	53053
05	229,2	133,3	278,2	5986
	248	694,5	285,7	6665
	257	1333	298,2	12697
	267,2	2966	302,2	16396
	278,2	5332	304,2	18929
06	173	7330	190	31192
	178	11600	196	38657
	183	16795	198	46655
	186	19995	202	55986
			206	69476
			208	77314

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
07	196	101325	212	592751
	203	190491	220	648480
	213	402360	223	674824
	220	648480	239	1005114
			241	1065237
			242	1131722
08	276,6	1413	277,2	1826
	278,2	1706	279,2	2052
	279,2	1879	281,4	2372
	280,2	2066	283,2	2626
	281,2	2319	285,2	2932
			288,7	3279
09	230	26260	236	63315
	233	31458	246	78647
	237	39990	248	83979
	240	49987	249	86645
	243	58518	251	96942
	245	66650	252	100508
10	1758,2	22,66	1832	187
	1788,2	63,98	1905	387
	1810,2	99,97	1938	486
	1835,2	115,99	1956	573
	1873,2	266,60	1991	800
			2010	973
11	242,1	1333	293	26660
	252,4	2666	303	37724
	263,8	5332	308	46188
	271,2	7998	311	51720
	280,9	13330	313	56186
	293,0	26660	316	63317
12	183,2	333	201	4665
	188,0	586	204	5305
	196,2	1850	214	7198
	199,2	3000	219	7998
	203,7	5305	230,2	13328
			233	21728
13	131	1333	137	6665
	136,5	1999	141	7331
	137	2666	144	8665
	139,2	3999	146	9998
	141,5	5332	149	12663
	144	7998	151,4	15996

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
14	273,2	3266	274,2	3730
	274,2	3466	275,2	4000
	276,2	3932	276,2	4160
	277,2	4306	278,2	4530
	278,2	4466	283,2	6050
			290,2	8930
15	177,3	15996	180	26660
	180	19995	185,5	32992
	182	23994	188	37057
	184	28659	191	43456
	185,5	31992	194	51987
		196,8	59985	
16	99	10675	111	63984
	101,9	13995	115,5	68649
	103	17330	117	72782
	104,5	19995	118	77980
	107,2	26660	119	82646
	68649	119,6	87711	
17	272,5	3333	275,7	4879
	274,2	3599	280,2	5599
	275,7	4066	281,7	5799
	277,2	4399	283,3	6199
	279,2	5065	285,2	6932
	5799	286,7	7731	
18	353,2	40	363,2	187
	363,2	80	393,2	680
	373,2	187	395,2	733
	383,2	393	400,7	973
	393,2	680	403,7	1133
		408,7	1400	
19	205,2	16796	219,2	55319
	208,0	19195	224,2	59985
	209,2	22662	226,7	66650
	213,2	29859	229,2	75981
	216,4	35991	231,2	83979
	45988	232,7	87975	
20	334,6	267	348,2	1046
	338,4	352	353,7	1266
	343,2	533	358,2	1399
	348,2	733	363,8	1666
	353,2	1040	368,8	2066
	1266	373,8	2466	

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
21	423,5	23994	446,4	47000
	433,2	31325	448,2	47555
	437,7	35324	451,2	49987
	441,2	39323	457,2	55986
	444,2	43322	462,2	63317
	448,2	47454	468,2	71345
22	223,2	133	244,2	1299
	237,2	467	253,2	1319
	246,2	800	270,1	2465
	252,2	1213	286,2	3865
	253,2	1319	292,2	4398
			303,2	7664
23	418	133	490,5	5332
	446,5	667	504,8	8020
	460,2	1333	523	13300
	474,9	2666	552	26660
	490,5	5332	583	53320
			612	101308
24	377,2	7064	383,2	10662
	381,2	8531	388,2	12397
	383,2	9331	392,2	13997
	386,2	10397	393,3	14796
	389,2	11997	397,2	16929
	392,2	13997	401,2	19462
25	230	1333	236	23660
	233	2666	246	35720
	237	5332	248	46188
	240	7998	249	51720
	243	13330	251	56186
	245	26660	252	63317

Задача 8

- 1 Найти константу скорости заданной реакции (таблица б) для данной температуры T по заданному множителю k_0 .
- 2 Построить график $C = f(t)$. Для построения графика самостоятельно задать 6 значений концентраций C в интервале $0 - C_0$. По заданным значениям C , используя формулу для реакции соответствующего порядка, рассчитать 6 значений времени t .
- 3 Найти время полупревращения: а) графическим путем (из построенного графика); б) по формуле, соответствующей заданному порядку.
- 4 Показать, что заданная реакция имеет порядок n , указанный в условии. Для этого определить порядок реакции: а) графическим способом (в качестве аргумента взять время (см. п.2), а на оси ординат отложить такую функцию от концентрации, чтобы получить прямую в выбранных координатах); б) способом подстановки (данные для расчёта в п.2).
- 5 Рассчитать, во сколько раз увеличится скорость реакции за счет снижения энергии активации в результате применения катализатора (при сохранении прежнего порядка).

Методические указания к решению

- 1 По уравнению Аррениуса рассчитайте значение константы скорости реакции для заданной температуры (формат константы скорости - $\square, \square\square\square \cdot 10^x$, например $6,354 \cdot 10^{-5}$). Учтывая данный в условии порядок реакции, напишите размерность константы скорости. Учтите, что рассчитанное в пункте 1 значение константы скорости реакции используется во всех остальных пунктах задания.
- 2 При построении графика не забывайте называть оси. График должен иметь размер не меньше половины листа формата А5.

Таблица 6 – Исходные данные для задачи 8

Вариант	n	k_0	T, K	E_a , КДж/моль	C_0 , $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	Уменьше- ние E_a , %
01	1	$3,2 \cdot 10^{11}$	800	228,4	3,0	18
02	2	$1,5 \cdot 10^{10}$	298	38,0	0,02	10
03	2	$1,5 \cdot 10^{10}$	313	38,0	0,005	15
04	1	$1,4 \cdot 10^{13}$	260	60,8	4	12
05	2	10^5	293	67,0	0,1	16
06	2	10^5	303	67,0	0,2	8
07	1	$4,95 \cdot 10^{13}$	310	103,5	0,15	14
08	1	$4,95 \cdot 10^{13}$	340	103,5	0,85	25
09	1	10^{14}	500	176,0	0,9	4
10	1	10^{14}	560	176,0	5,0	16
11	2	$1,68 \cdot 10^{10}$	303	76,5	0,06	22
12	1	$1,68 \cdot 10^{10}$	323	76,5	0,12	7
13	1	$9,8 \cdot 10^{15}$	550	214,5	2,0	11
14	1	$9,8 \cdot 10^{15}$	580	214,5	1,0	20
15	2	$9,13 \cdot 10^4$	298	52,0	0,7	17
16	2	$9,13 \cdot 10^4$	308	52,0	0,6	13
17	1	$7,2 \cdot 10^{12}$	600	217,9	2,0	5
18	1	$7,2 \cdot 10^{12}$	650	217,9	0,25	19
19	3	$2,7 \cdot 10^4$	290	5,45	0,002	7
20	3	$2,7 \cdot 10^4$	320	5,45	0,001	14
21	2	$1,66 \cdot 10^7$	298	47,0	0,8	23
22	2	$1,66 \cdot 10^7$	313	47,0	0,3	15
23	1	$1,3 \cdot 10^{12}$	673	207,4	2,4	18
24	1	$1,3 \cdot 10^{12}$	713	207,4	1,5	24
25	2	$9,2 \cdot 10^{10}$	720	186,2	1,8	17

Задача 9

В таблице 7 приведены значения констант скорости k_1 и k_2 некоторой реакции при двух различных температурах T_1 и T_2 .

- 1 Вычислить энергию активации данной реакции.
- 2 Найти константу скорости реакции при температуре T_3 .
- 3 Определить, сколько вещества прореагировало к моменту времени t , если начальная концентрация C_0 , а порядок реакции равен n .
- 4 Определить температурный коэффициент скорости реакции и проверить применимость правила Вант-Гоффа для данной реакции.

Методические указания к решению

- 1 Для двух данных температур запишите уравнение Аррениуса и решите систему из двух уравнений. Рассчитайте E_a и k_0 .
- 2 Рассчитанные величины E_a и k_0 используйте для нахождения константы скорости реакции при температуре T_3 .
- 3 Для расчётов в п. 3 запишите интегральное кинетическое уравнение для реакции данного вам порядка, рассчитайте C и найдите $C_0 - C$.
- 4 Проверяя правило Вант-Гоффа, рассчитайте 3 значения температурного коэффициента, используя попарно значения k для трёх температур. Вывод сделайте по среднему значению температурного коэффициента.

Таблица 7 – Исходные данные для задачи 9

Вариант	n	Температура, К			Константа скорости		t ₁ , мин	C ₀ , моль/л
		T ₁	T ₂	T ₃	k ₁	k ₂		
01	2	574,5	497,2	438,2	0,0856	0,00036	60	0,03
02	2	550,7	524,6	568,2	0,0159	0,0026	10	0,1
03	2	599,0	672,0	648,2	0,00146	0,0568	28	2,83
04	2	683,0	716,0	693,2	0,0659	0,375	27	1,83
05	2	456,2	540,0	632,0	$9,42 \cdot 10^{-7}$	0,0031	17	2,38
06	2	628,4	780,4	976,2	$8,09 \cdot 10^{-5}$	0,1059	18	1,87
07	2	1525,0	1251,0	1423,0	47059	1073	45	2,83
08	2	986,0	1165,0	1053,2	6,72	977,0	65	1,75
09	1	298,2	288,2	388,2	0,00203	$4,75 \cdot 10^{-4}$	32	0,93
10	1	953,2	918,2	988,2	0,0183	0,0038	80	0,87
11	1	552,2	593,2	688,2	$6,09 \cdot 10^{-5}$	0,00132	35	2,5
12	1	283,2	305,2	383,2	1,00	7,15	35	1,67
13	2	288,2	313,2	303,2	0,00031	0,00815	89	3,85
14	1	655,0	745,0	698,2	0,0053	0,676	104	0,8
15	1	833,2	923,2	956,2	0,00687	0,146	40	1,52
16	2	273,3	303,2	288,2	0,0336	2,125	10	0,87
17	2	297,7	316,8	303,2	0,68	5,23	18	0,96
18	2	353,2	403,2	423,2	$2,22 \cdot 10^{-5}$	0,00237	26	0,50
19	2	282,6	318,1	343,2	2,307	21,65	15	0,95
20	2	298,2	308,2	313,2	$6,53 \cdot 10^{-4}$	$1,663 \cdot 10^{-3}$	25	1,60
21	2	298,2	308,2	323,2	0,01609	0,03784	80	2,96
22	2	273,2	313,2	298,2	$2,056 \cdot 10^{-5}$	$1,094 \cdot 10^{-3}$	67	3,55
23	2	323,2	358,2	338,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,294	5	0,50
24	2	273,2	298,2	285,8	0,029	1,04	100	3,89
25	2	298,2	338,2	318,2	1,44	2,01	90	2,67

Задача 10

Всеми возможными способами определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости и время полупревращения данной реакции.

Вариант 1. По мере протекания реакции между эквивалентными количествами оксида углерода CO и хлора согласно уравнению $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ при 300 К в присутствии катализатора наблюдалось следующее уменьшение общего давления P в системе:

t, мин	0	5	10	15	21
P, кПа	96,52	89,99	87,19	82,93	79,99

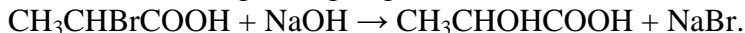
Вариант 2. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$. В опыте, проводившемся при 323 К, получены следующие результаты:

t, мин	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
V(N ₂), мл	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Вариант 3. Кинетика реакции димеризации бутадиена в газовой фазе изучалась путём измерения общего давления во время реакции при 326 °С. Получены следующие данные:

t, мин	0	3,25	8,02	12,18	17,30	24,55
P, кПа	84,25	82,46	79,92	77,89	75,63	72,90
t, мин	33,00	42,50	55,08	68,05	90,55	
P, кПа	70,37	67,90	65,35	63,27	60,43	

Вариант 4. Щелочной гидролиз α -бромпропионовой кислоты проводился в водном растворе при 64 °С:



Начальные концентрации щёлочи и кислоты соответственно равны 1,07 и 0,2 моль/л. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации бромида натрия С:

t, мин	1,65	2,27	3,27	6,17	10,4	12,95	69,3
C, моль/л	0,012	0,018	0,020	0,040	0,062	0,073	0,180

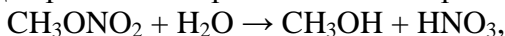
Вариант 5 Пероксид водорода реагирует с тиосульфат-ионом по уравнению



Скорость реакции не зависит от концентрации ионов водорода. Начальные концентрации (моль/л): $\text{H}_2\text{O}_2 - 0,03680$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 0,02040$. При 25°C были получены следующие данные:

t, мин	16	36	43	52
$\text{C}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot 10^3$, моль/л	10,30	5,18	4,16	3,13

Вариант 6. Для реакции гидролиза метилнитрата



проходящей в избытке воды при температуре 95°C и начальной концентрации метилнитрата $0,02153$ моль/л, были получены следующие экспериментальные данные:

t, мин	0	130	240	360	480	600
$\text{C}(\text{HNO}_3) \cdot 10^3$, моль/л	0	1,75	3,48	4,85	6,27	7,57
t, хв	750	920	1117	1350	1695	∞
$\text{C}(\text{HNO}_3) \cdot 10^3$, моль/л	8,99	10,49	11,97	13,53	14,97	21,53

Вариант 7. Реакция разложения пентаоксида азота в газовой фазе протекает по уравнению $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Кинетика этого процесса изучалась при помощи измерения увеличения давления (ΔP) в реакционной системе в разные моменты времени при $V = \text{const}$. При $328,1 \text{ K}$ были получены следующие данные:

t, мин	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔP , кПа	9,73	12,67	15,47	18,13	20,26	22,40	24,40	26,13
t, мин	14	16	18	22	26	30	38	∞
ΔP , кПа	31,46	33,60	35,46	38,53	39,86	41,20	42,66	44,13

Вариант 8. Термическая диссоциация окиси этилена протекает по уравнению: $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. При $687,7 \text{ K}$ общее давление в реакционной смеси изменяется со временем следующим образом:

t, мин	0	3	7	9	12	18
P, Па	15533	16073	16761	17164	17763	18848

Вариант 9. При исследовании кинетики реакции гидролиза метилтозилата при 25 °С получены следующие спектрофотометрические данные:

t, час	0	5	18	24	44	67	∞
Поглощение	0,791	0,746	0,645	0,611	0,526	0,471	0,420

Вариант 10. Реакция $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ протекает при 154,9 °С. Кинетика реакции изучалась путём измерения общего давления в системе. Все вещества при температуре эксперимента – газы. Получены следующие данные:

t, мин	0	2	3	5	6	8	9
P, Па	22571	24411	25225	26811	27611	29158	29918
t, мин	11	12	14	15	17	18	20
P, Па	31411	32024	33371	34024	35264	35957	37037

Вариант 11. Метилацетат подвергается гидролизу в растворе соляной кислоты: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$. Через определённые интервалы времени отбирались пробы одинакового объёма и титровались раствором NaOH. Получены следующие результаты:

t, с	339	1242	2745	4546	∞
V(p-ну NaOH), мл	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

Вариант 12. Диазбензолхлорид в водном растворе разлагается по уравнению: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$.

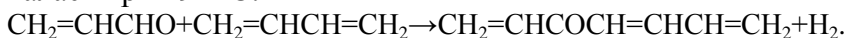
За кинетикой реакции следили, измеряя объём выделяющегося азота. Были получены следующие результаты:

t, мин	116	192	355	481	1429	∞
V(N ₂), мл	9,7	16,2	26,3	33,7	54,3	60,0

Вариант 13. В таблице приведены данные по кинетике разложения гексафенилэтана(ГФЭ):

t, мин	0	0,5	1,05	2,20	3,65
C(ГФЭ), моль/л	0,1000	0,0934	0,0867	0,0733	0,0600
t, мин	5,5	7,85	9,45	14,75	
C(ГФЭ), моль/л	0,0465	0,0334	0,0265	0,0134	

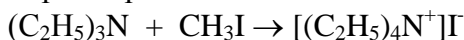
Вариант 14. Реакция конденсации акролеина и бутадиена изучалась при 294 °С:



Были получены следующие данные:

t, с	0	181	542	925	1374	1988
P(акр), Па	55755	53582	49796	46529	43543	40317
P(бут), Па	31997	29691	25691	22265	19118	15759

Вариант 15. Скорость реакции

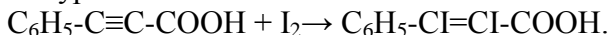


определялась при 25 °С, при этом найдено:

t, с	1200	1800	2400	3600	4500	5400
X, моль/л	0,00876	0,01066	0,01208	0,01392	0,01476	0,01538

X – концентрация триэтиламина, который прореагировал за время t. Начальные концентрации обеих веществ равняются 0,0198 моль/л.

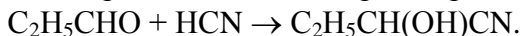
Вариант 16. Реакция иодирования фенилпропиновой кислоты протекает по уравнению



Кинетика реакции изучалась путём определения концентрации иода в разные моменты времени:

t, мин	0	114	273	405	662	1388
C(к-ти)=C(I ₂), моль/л	0,0251	0,0213	0,0177	0,0155	0,0124	0,0079

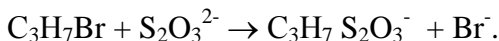
Вариант 17. Реакция между пропионовым альдегидом и синильной кислотой протекает в водном растворе по уравнению



При 25 °С были получены такие данные:

t, мин	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80	∞
C(HCN), моль/л	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653	0,0424
C(C ₂ H ₅ CHO) моль/л	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229	0,0000

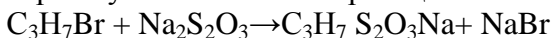
Вариант 18. Вытеснение бромид тиосульфат-ионом изучалось при 37,5 °С:



Были получены такие данные:

t, с	0	1110	2010	3192	5052	11232
C(S ₂ O ₃ ²⁻), моль/л	0,0966	0,0904	0,0863	0,0819	0,0766	0,0668
C(C ₃ H ₇ Br), моль/л	0,0395	0,0333	0,0292	0,0248	0,0196	0,0097

Вариант 19 При изучении кинетики реакции



отбирали пробы 10,02 мл и титровали их 0,02572М раствором иода. Были получены следующие результаты:

t, мин	0	18,5	33,5	84,2	123	187	1314	∞
V(I ₂), мл	37,6	35,2	33,6	29,9	28,0	26,0	22,2	22,2

Вариант 20. Кинетику радиоактивного распада радона



t, час	0	70	110	140	165
V(Rn), мл	0,102	0,062	0,044	0,033	0,026
t, час	200	250	450	600	750
V(Rn), мл	0,020	0,016	0,004	0,0015	0,000

Вариант 21. Кинетика реакции щелочного гидролиза метилацетата $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ изучалась путём измерения концентрации щёлочи. Начальные концентрации веществ были одинаковыми. Получены результаты:

t, мин	0	3	5	7
C(NaOH), моль/л	0,01	0,0074	0,0063	0,0055
t, мин	10	15	25	
C(NaOH), моль/л	0,0046	0,0036	0,0025	

Вариант 22. Кинетика реакции разложения арсина



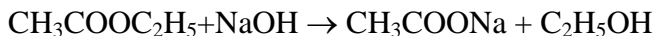
изучалась путём измерения общего давления в системе:

t, час	0	5,5	6,5	8,0
P, Па	97751	107422	109054	111350

Вариант 23. Кинетика реакции $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г})$ изучалась путём измерения концентрации N_2O_5 , моль/л. Получены результаты:

t, мин	0	184	319	526	867
C(N ₂ O ₅)	2,33	2,08	1,91	1,67	1,36
t, хв	1198	1877	2315	3144	
C(N ₂ O ₅)	1,11	0,72	0,55	0,34	

Вариант 24. При изучении кинетики омыления этилацетата (EA) раствором щёлочи



измеряли концентрации обеих реагентов:

t, с	0	178	273	531
C(EA), моль/л	0,00980	0,00892	0,00864	0,00792
C(NaOH), моль/л	0,00486	0,00398	0,00370	0,00297
t, с	866	1510	1918	2401
C(EA), моль/л	0,00742	0,00646	0,00603	0,00574
C(NaOH), моль/л	0,00230	0,00151	0,00109	0,00080

Вариант 25. Кинетику разложения жидкого трихлорида азота изучали путём измерения объёма азота: $2\text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$ (хлор поглощается). Получены следующие результаты:

t, час	4	6	22	∞
V(N ₂), мл	10	13	26	28,5

Методические указания к решению

1. Перед началом решения задачи, внимательно проанализируйте исходные данные. Выясните, характеристики скольких реагирующих веществ изменяются. Определите, какими интегральными уравнениями необходимо пользоваться.
2. Установите, есть ли в исходных данных начальные концентрации C_0 реагирующих веществ.
3. Если в исходных данных есть характеристика при $t = \infty$ (момент окончания реакции), исходные данные необходимо пересчитать в соответствии с уравнением реакции так, чтобы для одного (или двух) реагирующих веществ появилась начальная концентрация.
4. Учтите, что вместо концентрации можно использовать и другие характеристики веществ (объём, давление и т. д.).
5. Считайте, что реакции во всех вариантах первого или второго порядка (проверку на нулевой и третий порядки проводить не нужно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг Армин Генрихович. Физическая химия : учеб. для студ. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – изд. 2-е перераб. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
2. Товбин Мойсей Владимирович. Физическая химия: учеб. для студ. вузов / М. В. Товбин. – Киев: Вища школа, 1975. – 488 с.
3. Киреев Валентин Александрович. Краткий курс физической химии: учеб. для студ. вузов / В. А. Киреев. – изд. 5-е, стеретип. – М.: Химия, 1978. – 624 с.
4. Филиппов Юрий Васильевич. Физическая химия: учеб. для студ. вузов / Ю. В. Филиппов, М. П. Попович. – М. : МГУ, 1980. – 400 с.
5. Чумак Віталій Лукич. Фізична хімія: підручник / В. Л. Чумак, С. В. Іванов. – К. : Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с.
6. Киселёва Екатерина Васильевна. Сборник примеров и задач по физической химии: сб. задач для студ. вузов / Е. В Киселева, Г. С Каретников., И. В Кудряшов. - М. : Высшая школа, 1983. – 456 с.
7. Практикум по физической химии: уч. пособие для студ. вузов / под ред. В. В. Буданова, Н. К. Воробьёва . – изд. 5-е, испр. – М. : Химия, 1986. – 352 с.
8. Краткий справочник физико–химических величин: справочник / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Таблица А.1 – Термодинамические свойства веществ

Речовина	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/мольК	$C_p^0_{298}$, Дж/мольК	$C_p = f(T)$, Дж/мольК			
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	c·10 ⁶
Br ₂ (р)	0	152,21	75,69	75,69	0	0	0
Br ₂ (г)	30,91	245,37	36,07	37,32	0,50	-1,26	0
C(алмаз)	1,83	2,37	6,11	9,12	13,22	-6,19	0
C(графит)	0	5,74	8,54	16,86	4,77	-8,54	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-2,85	0
H ₂ (г)	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	0
N ₂ (г)	0	191,50	29,12	27,88	4,27	0	0
O ₂ (г)	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	0
S(монокл)	0,38	32,55	23,64	23,64	0	0	0
S(ромбич)	0	31,92	22,68	22,68	0	0	0
S ₂ (г)	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,51	0
CO(г)	-110,53	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	0
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,54	0
COCl ₂ (г)	-219,50	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04	0
CaCO ₃ (г)	-1206,83	91,71	83,47	104,52	21,92	-25,94	0
CaO(г)	-635,09	38,07	42,05	49,62	4,52	-6,95	0
Ca(OH) ₂ (г)	-985,12	83,39	87,49	105,19	12,01	-19,00	0
HCl(г)	-92,31	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	0
H ₂ O(г)	-291,85	39,33	0	4,41	109,50	46,47	0
H ₂ O(ж)	-285,83	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	0
H ₂ O(г)	-241,81	188,72	33,61	30,00	10,71	0,33	0
MgO(г)	-601,49	27,07	37,20	48,98	3,14	-11,44	0
Mg(OH) ₂ (г)	-924,66	63,18	76,99	46,99	102,85	0	0
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	0
NH ₄ Cl(г)	-314,22	95,81	84,10	0	0	0	0
NO(г)	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	-0,59	0
NOCl(г)	52,59	263,50	39,37	44,89	7,70	-6,95	0
NO ₂ (г)	34,19	240,06	36,66	41,16	11,33	-7,02	0
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-14,90	0
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	0
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,17	311,29	77,40	87,91	16,15	-14,23	0
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	0
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	0	-17,43
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	43,56	11,32	122,01	0	-37,90
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,49	52,64	5,75	175,11	0	-57,85
C ₆ H ₆ (г)	82,93	269,20	81,67	-21,09	400,12	0	-169,87
C ₆ H ₁₂ (г)	-123,14	298,24	106,27	-51,71	598,77	0	-230,00
CH ₃ OH(г)	-201,00	239,76	44,13	15,28	105,20	0	-31,04
CH ₃ CHO(г)	-166,00	264,20	54,64	13,00	153,50	0	-53,70
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	281,38	65,75	10,99	204,70	0	-74,20
C ₂ H ₅ OH(ж)	-276,98	160,67	111,96	0	0	0	0

Таблица А.2 – Коэффициенты для расчёта K_p

Вариант	a	b	c	d
01	3724	-9,1298	0,00308	3,408
02	5750	-2,136	-0,000857	-4,710
03	-9650	1,83	-0,00324	28,239
04	-66250	-1,75	0	-10,206
05	-47500	-1,75	0	-13,706
06	-5749	1,75	-0,0005	7,898
07	-4600	0,623	-0,00102	17,776
08	-9680	-1,385	0,000219	17,756
09	-2692	1,75	-0,00483	1,944
10	-5650	0,67	0,000414	9,616
11	-13810	-0,877	0,00267	8,386
12	-23000	4,34	-0,00162	2,256
13	10373	1,222	0	-18,806
14	2250	-1,75	0,000455	2,806
15	9874	-7,14	0,00188	-1,372
16	23000	-4,34	$2 \cdot 10^{-7}$	-2,576
17	5020	1,75	0	3,848
18	-2203	0	$-5,16 \cdot 10^{-5}$	2,300
19	7674	-6,23	0,000906	-1,292
20	-29500	1,75	-0,001215	8,295
21	11088	3,113	-0,002852	-1,483
22	-6365	2,961	-0,000766	-2,662
23	-1485	7,54	-0,00425	7,006
24	4522	5,42	-0,00229	-2,81
25	9590	-9,9194	0,002285	-6,452

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Основные принципы построения графиков линейных зависимостей с использованием программы Excel

Excel является очень удобным приложением Windows, которое легко и наглядно выполняет графические построения. Чаще всего при оформлении результатов научных экспериментов приходится строить линейные зависимости. Рассмотрим основные принципы таких построений.

- 1 Открываем лист Excel.
- 2 Вводим данные для построения графика. Это можно делать либо в виде строк, либо в виде столбцов. При этом программа первую строку (столбец) понимает как аргумент (X), а все остальные – как функции (Y). Таким образом, первая строка должна содержать все значения аргумента, а в остальных строках (их должно быть столько, сколько прямых нужно построить) под соответствующими значениями X нужно разместить значения Y .
- 3 Нажимаем на кнопку «Мастер диаграмм» на панели инструментов. Появляется вкладка «Тип диаграммы».
- 4 Выбираем точечную диаграмму (на рисунке только маркеры, не соединённые никакими линиями). Нажимаем «Далее».
- 5 Появляется панель «Источник данных диаграммы». Нажимаем на красную стрелку в окне «Диапазон» и на листе с данными отмечаем их пунктиром, перетаскивая его на область всех данных. Опять нажимаем на красную стрелку свёрнутой панели. Нажимаем «Далее».
- 6 На появившейся панели «Параметры диаграммы» содержится несколько вкладок, с помощью которых можно дать название диаграмме, назвать оси, убрать или оставить легенду (название все построенных прямых), убрать линии сетки и т.д. Нажимаем «Далее» и «Готово».

- 7 На листе Excel с данными появляется диаграмма, на которой стоят только маркёры разного вида, отвечающие разным прямым. Следующим этапом является построение линейных зависимостей по каждому типу маркёров.
- 8 Подводим курсор к любому маркеру одного типа и нажимаем правую кнопку мыши. В контекстном меню выбираем «Добавить линию тренда», на вкладке «Тип линии» выбираем «линейная», а на вкладке «Параметры» ставим флажок в окошке «Показать уравнение на диаграмме». Нажимаем ОК. График построен. Его можно сделать более красивым, изменяя его размер, толщину линий, тип, размер и цвет маркеров, место подписей и уравнений, .
- 9 Так же как в п. 8 строим все остальные прямые по оставшимся маркерам.
- 10 Распечатываем либо весь лист, либо только график.