

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА**  
*Кафедра физической химии*

**В.В. ГОРБАЧУК, М.А. ЗИГАНШИН, М.И. ЯГОФАРОВ**

**КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И  
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

**Для студентов Института фундаментальной медицины и биологии**

**Казань – 2023**

**УДК 544**  
**ББК 24.5**

*Принято на заседании учебно-методической комиссии Химического  
института им. А.М. Бутлерова  
Протокол №14 от 31.08.2023*

**Рецензенты:**

доктор химических наук,  
профессор кафедры физической химии КФУ Я.А. Верещагина

Зиганшин М.А., Горбачук В.В., Ягофаров М.И.

Курс лекций по физической и коллоидной химии / М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, М.И. Ягофаров – Казань: Казан. ун-т, 2023. – 80 с.

«Курс лекций по физической и коллоидной химии» написан в соответствии с программой курса «Физическая и коллоидная химия» и предназначен для использования при освоении курса лекций студентами 2 курса Института фундаментальной медицины и биологии Казанского федерального университета.

© Зиганшин М.А., 2023

© Горбачук В.В., 2023

© Ягофаров М.И., 2023

© Казанский университет, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I ЛЕКЦИЯ.....	4
Введение. Основы термодинамики	
II ЛЕКЦИЯ .....	11
Термохимия	
III ЛЕКЦИЯ.....	16
Второе начало термодинамики. Расчёт энтропий и энергий Гиббса	
IV ЛЕКЦИЯ.....	24
Химическое равновесие	
V ЛЕКЦИЯ .....	29
Фазовые равновесия	
VI ЛЕКЦИЯ.....	34
Растворы	
VII ЛЕКЦИЯ .....	42
Химическая кинетика	
VIII ЛЕКЦИЯ.....	48
Влияние температуры на скорость реакции. Катализ. Ферментативный катализ	
IX ЛЕКЦИЯ.....	55
Основы электрохимии	
X ЛЕКЦИЯ .....	59
Электропроводность растворов электролитов	
XI ЛЕКЦИЯ.....	65
Электродвижущие силы и электродный потенциал	
XII ЛЕКЦИЯ .....	72
Коллоидная химия	
XIII ЛЕКЦИЯ.....	76
Адсорбционные явления	

# І ЛЕКЦИЯ

## **Введение**

Исторически основными предметами биологии как науки были описание и классификация живых объектов. Современная биология сильно изменилась. Одна из ключевых задач биологии сегодня – понять, что собой представляет живая природа на молекулярном уровне. Появились новые экспериментальные методы, подходы к обработке данных, а сама биология из в значительной степени качественной дисциплины превратилась в количественную. Это требует от современного биолога владения математическим аппаратом и разносторонней теоретической подготовки, в том числе, в смежных областях науки, таких как физическая и коллоидная химия.

Методы и теоретические представления физической химии широко применяются в современной биологии. Можно вспомнить слова знаменитого российского физиолога И.М. Сеченова: «Физиолог — это физико-химик, имеющий дело с явлениями в живых организмах». Нобелевский лауреат И.П. Павлов писал: «Клетка в некотором отношении похожа на физико-химическую лабораторию. Понятно, что там надо ждать и всех тех явлений, которые бывают при физико-химических процессах».

Хотя изучение предмета физической химии в том виде, в котором он излагается студентам химических направлений, связано с широким применением математического анализа, освоение основных принципов возможно и с использованием минимального математического аппарата. Именно на это направлено настоящее пособие.

Физическая химия – область науки, лежащая на стыке физики и химии. Химия исследует свойства и превращения веществ. В физической химии для этих целей применяются теоретические и экспериментальные методы из области физики. Физико-химики часто объясняют макроскопические явления, используя представления о молекулярной структуре вещества.

Понимание энергетики биологических процессов основывается на принципах **термодинамики** – области науки, исследующей взаимопревращения разных форм энергии. Также в рамках химической термодинамики изучается химическое и фазовое **равновесие**, определяющее направление различных процессов и конечный состав смесей. Явление осмоса и понижение температуры замерзания биологических жидкостей описываются законами **химии растворов**. Скорость химических процессов, в том числе идущих в живых организмах, исследует **химическая кинетика**. Другим важным разделом физической химии является **электрохимия**, в рамках которой рассматриваются процессы, которые протекают на границе раздела фаз между проводниками. Применение электрохимии к живым системам привело к развитию неврологии и биоинженерии. Важным разделом физической химии является **коллоидная химия**, которая исследует поверхностные явления и свойства дисперсных систем, т.е. систем с развитой поверхностью, состоящих

из множества небольших частиц, пор или тонких пленок, в частности, таких как суспензии, эмульсии, пены. К таковым относятся и биологические жидкости.

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основой физической химии является термодинамика – наука о взаимных превращениях различных видов энергии в химических и физических процессах, связанных с передачей энергии в форме теплоты и работы. Термодинамика рассматривает поведение и свойства макроскопических систем, состоящих из большого числа молекул. **Химическая термодинамика** является применением законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям. Основные положения химической термодинамики были сформулированы в 1876 году американским физиком и математиком Дж. У. Гиббсом.

### Основные понятия и термины термодинамики

**Термодинамическая система**, или просто система – это часть пространства, которая состоит из фаз и компонентов и включает взаимодействующие частицы или тела, обособленная от окружающей среды физическими или воображаемыми границами раздела:

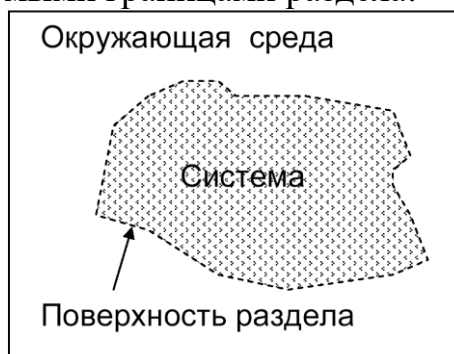


Рис. 1. Термодинамическая система, поверхность раздела и окружающая среда.

**Фаза** представляет собой совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, физические и химические свойства и поверхность раздела, отделяющую их от других частей системы.

**Компоненты** – вещества, составляющие фазы.

Различают системы **гомогенные** и **гетерогенные**. Гомогенными называют такие системы, которые состоят из одной фазы и в них отсутствуют поверхности раздела между различными веществами, составляющими систему (например, смеси газов, растворы). Соответственно гетерогенные системы состоят из двух или более фаз и имеют внутри себя поверхность раздела.

Если система не обменивается энергией и веществом с окружающей средой, то ее называют **изолированной**. Если есть обмен энергией, но нет обмена веществом – система называется **закрытой**. Системы, которые обмениваются с окружающей средой и энергией и веществом, носят название **открытых систем**.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее **состояние**.

Любая величина, характеризующая состояние термодинамической системы, например: температура, давление, объем, количество вещества, – называется **термодинамическим параметром** состояния. Различают два типа термодинамических параметров: **интенсивные**, величина которых не зависит от размеров системы (количества вещества), и **экстенсивные**, величина которых зависит от размеров системы (количества вещества). Примером интенсивных параметров являются температура и давление, примером экстенсивных – объем и вес.

Всякое изменение в системе, связанное с изменением одного или нескольких термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом**. Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в начальное состояние, называется **круговым процессом** или **циклом**.

На основании термодинамических параметров выводятся **функции состояния** – это термодинамические функции, изменение которых не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

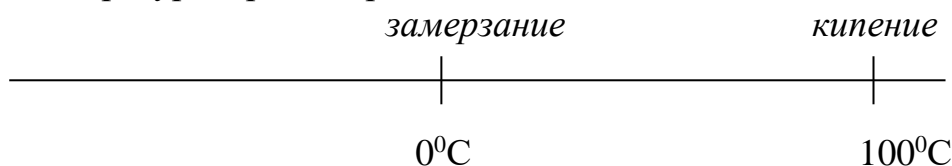
**Внутренняя энергия** – это часть энергии системы, которая не зависит от выбора системы координат. Внутренняя энергия состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и колебательного движения атомов, молекул, а также потенциальной энергии атомов и ионов, обусловленных наличием химических связей, ионных и межмолекулярных взаимодействий, энергии свободного движения электронов в металлах, за исключением вкладов кинетической и потенциальной энергии, связанной с движением системы как единого целого. Внутренняя энергия в широком смысле включает в себя также энергию электронов в атоме и ядерную энергию. Невозможно оценить составляющие внутренней энергии с удовлетворительной точностью. Поэтому говорят обычно не о полной внутренней энергии системы, а только об ее изменении при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия является функцией состояния.

**Теплота** – это форма передачи и количество энергии, передаваемой от горячих к холодным телам. Теплота передается за счет излучения, теплопроводности и конвекции.

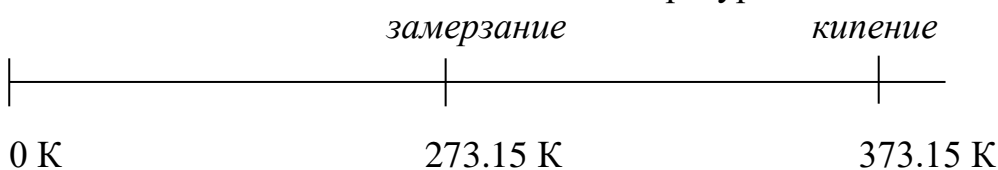
**Работа** – это форма передачи и количество передаваемой энергии от одной системы к другой в процессах, связанное с изменением макроскопических характеристик системы. В частности, механическая работа в термодинамике связана с изменением объема. Работа в термодинамике может иметь и другую природу, например, электрическую (перенос заряда). Бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в системе. В системе может быть только запас энергии. Работа и теплота не являются функциями состояния. Их величина зависит не только от конечного и начального состояний системы, но и от пути между ними. Такие функции называют **функциями перехода**.

**Термодинамическая шкала температур**. Температура – это мера нагретости тел. Температура определяется средней кинетической энергией поступательного движения частиц, входящих в состав термодинамической системы. Существуют разные шкалы температур, в т.ч. три наиболее

распространенные: Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ), Фаренгейта (F) и Кельвина (термодинамическая шкала). В шкале Цельсия за точки отчета приняты две температуры:  $0^{\circ}\text{C}$  – температура, при которой замерзает вода, и  $100^{\circ}\text{C}$  – температура, при которой вода кипит:



Шкала Кельвина, основанная на втором начале термодинамики, задает абсолютную температуру. Точкой отчета в этой шкале выбран абсолютный ноль – самая низкая из возможных температур:



Изменение температуры  $\Delta T = 1 \text{ К} = 1^{\circ}\text{C}$ . Расчеты в физической химии проводятся в абсолютной температуре. Температуры, измеренные по шкале Цельсия и Кельвина, связаны между собой следующим соотношением:  $(T, \text{К}) = (T, ^{\circ}\text{C}) + 273.15$ .

Термодинамика основывается на трёх широко известных законов, а также двух т.н. исходных положениях, или постулатах.

**Первое исходное положение**, или основной постулат термодинамики, гласит, что любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

**Второе исходное положение**, или нулевой закон термодинамики, утверждает, что если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии. Этот постулат равносителен утверждению о существовании транзитивной величины, которая бы определяла наличие теплового равновесия, т.е. температуры.

### **Первый закон термодинамики, его формулировка и математические выражения, основное значение.**

Существует несколько формулировок первого закона термодинамики. Наиболее часто употребляемые:

1. Вечный двигатель первого рода не существует.
2. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.
3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего.

Математическое выражение первого закона термодинамики:

$$\Delta U = Q - A$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии,  $Q$  – количество сообщенной системе энергии в виде тепла,  $A$  – совершенная системой работа.

В случае бесконечно малых изменений теплоты и работы изменение внутренней энергии можно представить следующим образом:

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

Символ  $d$  обозначает, что бесконечно малое изменение внутренней энергии является полным дифференциалом. При интегрировании уравнения выше, т.е. последовательного сложения бесконечно малых изменений каждой функции в некотором процессе, получающаяся величина  $\Delta U = \int dU$  будет зависеть только от конечного и начального состояний, а в циклическом процессе  $\Delta U = \oint dU = 0$ . Это несправедливо для изменений теплоты и внутренней энергии, являющихся неполными дифференциалами:  $\oint \delta Q$  и  $\oint \delta A$  могут отличаться от 0.

**Знаки теплоты и работы.** Выбор знаков теплоты и работы условен. Далее в этом пособии работа имеет знак плюс, если она совершается системой и знак минус, если она совершается над системой. Теплота имеет знак плюс, если она поступает в систему и знак минус, если выделяется из системы.

Для изолированной системы  $\delta Q = 0$ ,  $\delta A = 0$ .

Первый закон термодинамики не дает возможности найти полное значение внутренней энергии системы, но позволяет вычислить изменения энергии системы в различных процессах.

### **Приложение первого закона к идеальным газам: расчет работы расширения в изобарных, изохорных, изотермических и адиабатных условиях.**

**Идеальный газ** – воображаемое газообразное вещество расстояние, между частицами которого много больше размеров самих частиц, в результате отсутствуют какие-либо взаимодействия между частицами. Атомы или молекулы идеального газа не имеют своего объема, поэтому идеальный газ может быть сжат до материальной точки. Применять законы идеального газа для реальных веществ можно лишь условно.

Работа расширения идеального газа рассчитывается как

$$\delta A = PdV,$$

где  $P$  – давление, при котором протекает процесс расширения,  $dV$  – изменение объема идеального газа в результате расширения. Величина  $P$  в общем случае соответствует внешнему давлению на систему.

Состояние идеального газа характеризуется уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R=8.314$  Дж/(моль·К)),  $n$  – число молей идеального газа. Иными словами, состояние идеального газа определяется функцией давления  $P$ , температуры  $T$  и объема  $V$ .



Рассмотрим **работу идеального газа** при различных условиях.

*Изобарный процесс,  $P = \text{const}$*

Интегрирование выражения  $\delta A = PdV$  дает

$$A = P (V_2 - V_1).$$

Пользуясь математической формулировкой первого закона термодинамики для изобарного процесса при  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = V$  можно записать

$$U + PV = Q_p \equiv H$$

**Энтальпия**  $H \equiv U + PV$  является функцией состояния, и ее изменение не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния. Энтальпия равна тепловому эффекту изобарного процесса, в котором совершаемая работа равна работе расширения идеального газа от нулевого объема до объема системы.

*Изотермический процесс,  $T = \text{const}$*

Для идеального газа внутренняя энергия  $U$  зависит только от температуры и для изотермического процесса

$$\Delta U = 0$$

Следовательно

$$A = Q$$

В изотермическом процессе работа совершается только за счет подводимой к системе теплоты.

Интегрирование выражения  $\delta A = PdV$  дает

$$A = RT \ln(P_1/P_2) \text{ или } A = RT \ln(V_2/V_1)$$

*Изохорный процесс,  $V = \text{const}$*

В изохорном процессе расширения не происходит. Следовательно, его работа равна нулю:

$$A = 0$$

Получаем, что

$$Q_v = \Delta U_v$$

*Адиабатический процесс,  $Q = 0$ .*

В этом случае

$$A = -\Delta U.$$

В адиабатическом процессе работа совершается только за счет внутренней энергии системы.

## Задачи

1. Рассчитайте массу азота и кислорода в комнате объёмом  $10 \times 5 \times 3 \text{ м}^3$  при атмосферном давлении и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Объёмные доли азота и кислорода принять равными 80 % и 20 %.

2. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия при изобарном расширении от 5 л до 10 л под давлением 196 кПа.

3. Один моль ксенона, находящийся при  $25 \text{ оС}$  и 2 атм, расширяется адиабатически:

а) обратимо до 1 атм;

б) против давления 1 атм.

Какой будет конечная температура в каждом случае?

4. Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при  $100^\circ\text{C}$ . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при  $100 \text{ оС}$  равна 2260 Дж/г.

6. Человеческий организм в среднем выделяет  $10^4$  кДж теплоты в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии – испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды равна 2260 Дж/г. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса тела человека составляет 65 кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

7. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире площадью  $50 \text{ м}^2$  и высотой потолков 2,5 м от  $20 \text{ оС}$  до  $25 \text{ оС}$ . Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите изменение внутренней энергии и энтальпии для процесса нагревания воздуха.

## Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определение терминам: термодинамическая система, фаза, термодинамический параметр, процесс, функция состояния, внутренняя энергия, теплота, работа, температура, идеальный газ, энтальпия.

2. Приведите классификацию термодинамических систем и термодинамических параметров. Какие температурные шкалы вы знаете?

3. Сформулируйте первый закон термодинамики, укажите основное значение этого закона.

4. Выведите выражения для расчета работы идеального газа при изобарных, изохорных, изотермических и адиабатических условиях.

## II ЛЕКЦИЯ

### ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, в котором изучаются химические реакции с точки зрения поглощения или выделения тепла. Реакции, протекающие с выделением тепла, называются **экзотермическими**. Реакции, протекающие с поглощением тепла, называются **эндотермическими**.

**Тепловой эффект химического процесса. Закон Гесса, условия выполнения закона Гесса.**

Закон Гесса, открытый русским ученым швейцарского происхождения Германом Ивановичем Гессом в 1836 году, гласит: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Закон Гесса выполняется только при некоторых условиях:

1.  $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ .

При этом условии теплота  $Q$  приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути перехода ( $Q_v = \Delta U_v$  или  $Q_p = H$ ).

2.  $T = \text{const}$ . Необходимо, чтобы температура начального состояния была равна температуре конечного состояния системы, т.к. внутренняя энергия и энтальпия системы зависят от температуры.

3. Химическая реакция должна протекать до конца и необратимо.

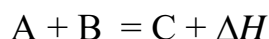
4. Теплота рассчитывается на моль вещества, т.е. необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

5. Состояния вещества должны быть строго описаны. Поэтому тепловые эффекты определяют при стандартных условиях,  $T=25^{\circ}\text{C}$  и  $P=1$  атм, а также указывают фазовое состояние вещества.

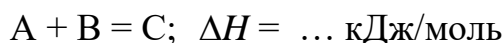
*Современная формулировка закона Гесса:*

Энтальпия сложного химического процесса, состоящего из нескольких стадий (последовательных процессов), аддитивна и равна сумме энтальпий отдельных стадий.

Термохимические уравнения обычно записывают в следующем виде



или



где  $A, B, C$  – вещества участвующие в химической реакции.

Экзотермическому процессу соответствует отрицательное значение энтальпии. В эндотермическом процессе изменение энтальпии больше нуля.

## Следствия закона Гесса и расчет тепловых эффектов реакции

1. Энтальпия химической реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta H_{p-ции} = \sum \Delta H_{обр.продуктов} - \sum \Delta H_{обр.исходных}$$

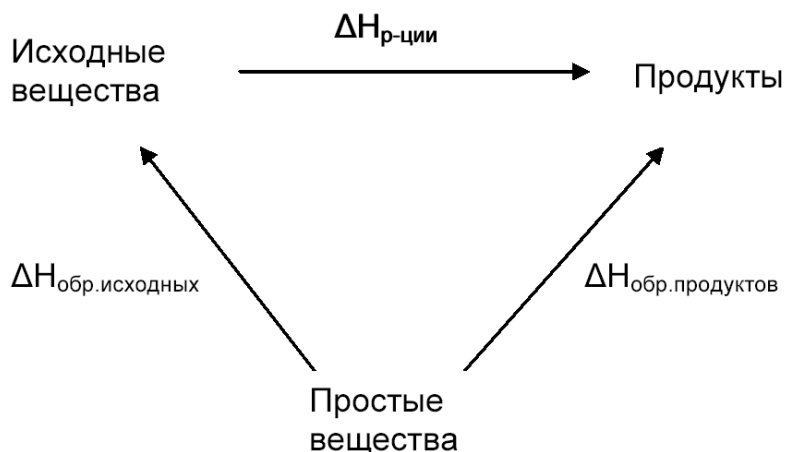
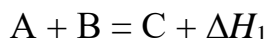


Рис. 2. Графическая иллюстрация закона Гесса

2. Если имеется одно и тоже исходное состояние, но разные продукты, то тепловой эффект реакции перехода одного продукта в другой продукт есть разность тепловых эффектов этих двух реакций:



Чему равен тепловой эффект реакции  $C \rightarrow D$ ? Его можно вычислить по уравнению:

$$\Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

3. Если имеется один и тот же продукт, но разные исходные состояния то тепловой эффект реакции перехода одного исходного вещества в другое исходное вещество есть разность тепловых эффектов этих двух реакций.

4. Тепловой эффект химической реакции образования равен по модулю тепловому эффекту реакции разложения, но противоположен по знаку.

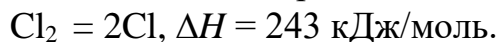
5. Если имеется сложная реакция  $AB + CD = AC + BD$ , и известны теплоты сгорания всех участвующих в реакции веществ, то тепловой эффект такой реакции может быть рассчитан как сумма теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов:

$$\Delta H_{p-ции} = \sum \Delta H_{сгор,исход} - \sum \Delta H_{сгор,продуктов}$$

Оговоримся об использованных понятиях. **Теплота образования** – это та тепловая энергия, которая выделяется или затрачивается на образование 1 моля

сложного вещества из простых. Теплота образования простого вещества равна нулю. **Теплота сгорания** – это то количество энергии, которое выделяется при полном сгорании 1 моль вещества, простого или сложного.

**Энергией связи** называется энтальпия реакции разрыва связи. Например, энергия связи Cl-Cl определяется энтальпией реакции



Энтальпия реакции равна разности сумм энергий всех связей в реагентах и продуктах.

### **Теплоемкость мольная, удельная, изобарная, изохорная.**

Согласно первому закону термодинамики при постоянном объеме  $U_v = Q_v$  поделим обе части на  $dT$  и запишем выражение в дифференциальной форме:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = C_v$$

где  $C_v$  – изохорная теплоемкость. **Теплоемкость** определяется как отношение количества тепла, поглощаемого системой, к соответствующему приращению температуры этой системы. Легко видеть, что если повышение температуры будет на один градус, то теплоемкость численно равна количеству теплоты изохорного процесса.

При постоянном давлении  $H_p = Q_p$ . Поделим обе части на  $dT$  и запишем выражение в виде дифференциалов:

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

где  $C_p$  – теплоемкость изобарного процесса.

После интегрирования получим для обоих случаев:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Если теплоемкость рассчитывается на 1 моль вещества, то говорят о **мольной** теплоемкости. Если теплоемкость рассчитывается на 1 грамм вещества, то говорят об **удельной** теплоемкости.

Если теплоемкость рассчитывается для относительно большого интервала температур  $T_1$  и  $T_2$  то говорят о **средней** теплоемкости

$$C_{\text{средняя}} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Если температурный интервал бесконечно мал, то говорят об **истинной** теплоемкости

$$C_{\text{истинная}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

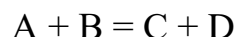
При поступлении энергии в систему, часть ее расходуется на кинетическую энергию молекулы, часть на изменение энергии связей, энергий элементарных частиц и т.д. Теплоемкость вещества зависит от температуры системы. В интервале температур от 0 до 50 К теплоемкость простых веществ может быть аппроксимирована функцией  $C_p = aT^3$ , где  $a$  – константа. При более высоких температурах температурную зависимость теплоёмкости сложно описать единой формулой, поэтому часто табличные значения представляют в полиномиальном виде:

$$C_p = a_0 + a_1T^1 + a_2T^2 + \dots \text{ или } C_p = a'_0 + a'_1T^1 + a'_2T^2 + \dots$$

Теплоемкость идеального газа: для одноатомного  $C_p = 5/3R$  и  $C_v = 3/2R$ ; для двухатомного  $C_p = 7/2R$  и  $C_v = 5/2R$ .

### **Зависимость теплового эффекта процесса от температуры, уравнение Кирхгоффа.**

Уравнение Кирхгоффа дает температурную зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Рассмотрим реакцию



Тепловой эффект такой реакции рассчитывается по формуле

$$\Delta H = \sum(\Delta H)_{\text{прод}} - \sum(\Delta H)_{\text{исх}}$$

Поделим обе части на  $dT$  и продифференцируем (при постоянном давлении):

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \left( \frac{dH_c}{dT} + \frac{dH_d}{dT} \right)_{\text{прод}} - \left( \frac{dH_a}{dT} + \frac{dH_b}{dT} \right)_{\text{исх}}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = (C_{p,c} + C_{p,d})_{\text{прод}} - (C_{p,a} + C_{p,b})_{\text{исх}}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p - \text{уравнение Кирхгоффа}$$

Эта зависимость позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при произвольной температуре. После интегрирования по температуре формула Кирхгофа приобретает вид:

$$\Delta H \Big|_{T_1}^T = \int_{T_1}^T \Delta C_p dT \text{ или } \Delta H(T) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^T (\Delta a_0 + \Delta a_1T + \Delta a_2T^2 + \dots) dT$$

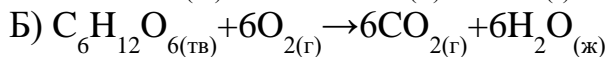
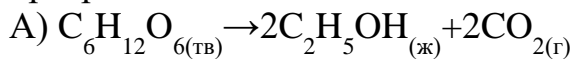
Так как обычно тепловой эффект при 298 К известен из справочников, то

$$\Delta H(T) = \Delta H^0_{298} + \int_{T_1}^T (\Delta a_0 + \Delta a_1T + \Delta a_2T^2 + \dots) dT$$

## Задачи

№1. На основании первого закона термодинамики покажите, что для идеального газа  $C_p - C_v = R$ .

№2. Вычислите значения энтальпий для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:



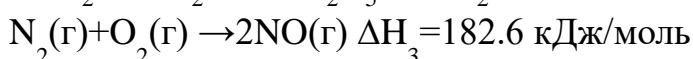
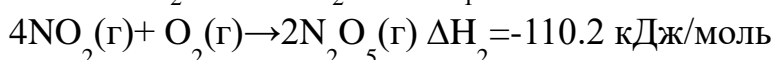
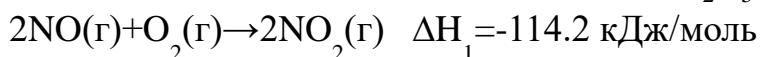
$$\Delta_{обр}H(C_6H_{12}O_6)_к = -1273 \text{ кДж/моль}; \Delta_{обр}H(C_2H_5OH)_ж = -277.6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{обр}H(H_2O)_ж = -285.8 \text{ кДж/моль}; \Delta_{обр}H(CO_2)_г = -393.5 \text{ кДж/моль}.$$

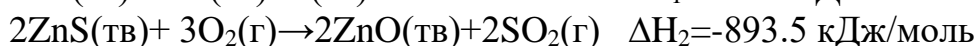
Какая из этих реакций поставляет организму больше энергии?

№3. Стандартная энтальпия реакции  $CaCO_3(тв) \rightarrow CaO(тв) + CO_2(г)$ , протекающей в открытом сосуде при температуре 1000 К, равна 169 кДж/моль. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

№4. Рассчитайте энтальпию образования  $N_2O_5(г)$  при 298 К по данным:



№5. Рассчитайте энтальпию образования сульфата цинка из простых веществ при 298 К на основании следующих данных:



№6. Сколько тепла потребуется на перевод 500 г алюминия (т. пл. 658 °С, энтальпия плавления 92.4 кал/г), взятого при 25 °С, в расплавленное состояние, если  $C_p(Al_{тв}) = 0.183 + 1.096 \cdot 10^{-4}T$  (кал/(г·К))?

№7. Зависимость теплового эффекта реакции  $CH_3OH(г) + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(г)$  от температуры выражается уравнением:  $\Delta_rH$  (Дж) =  $-684.7 \cdot 10^3 + 36.77 \cdot (T/К) - 38.56 \cdot 10^{-3} \cdot (T/К)^2 + 8.21 \cdot 10^{-6} \cdot (T/К)^3 + 2.88 \cdot 10^5 / (T/К)$

Рассчитайте энтальпию и изменение теплоемкости  $\Delta C_p$  для этой реакции при 500 К.

№8. Энергия связи в молекуле  $H_2$  равна 432.1 кДж·моль<sup>-1</sup>, а энергия связи в молекуле  $N_2$  равна 945.3 кДж·моль<sup>-1</sup>. Какова энтальпия атомизации аммиака, если энтальпия образования аммиака равна -46.2 кДж·моль<sup>-1</sup>?

## III ЛЕКЦИЯ

### **Второй закон термодинамики, формулировки второго закона, его основное значение.**

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность при превращении различных форм энергии из одного вида в другой, но не дает никаких указаний о возможности и направлении процессов, при которых могут происходить те или иные превращения энергии.

Существует несколько определений второго закона термодинамики.

1. Самопроизвольно тепло переходит от более нагретого тела к менее нагретому телу.
2. Вечный двигатель II рода не существует.
3. Невозможен периодически повторяющийся процесс превращения теплоты в работу при единственном источнике энергии.

### **Значение второго закона термодинамики.**

Второй закон термодинамики дает ответ на вопрос: какие из процессов могут протекать самопроизвольно при заданных температуре, давлении, концентрации и т.д. Второй закон налагает ограничения во взаимных переходах энергии. Так, работа может быть полностью переведена в тепло, обратный переход может быть лишь частично и только в том случае, когда происходит теплообмен между телами с разной температурой.

### **Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.**

**Самопроизвольные** процессы протекают самостоятельно, приводя систему к положению равновесия. **Несамостоятельные** процессы могут протекать только под действием внешнего воздействия.

### **Термодинамически обратимые и необратимые процессы.**

**Обратимые** процессы – процессы, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях; при этом после возвращения системы к первоначальному состоянию в окружающей среде не остается никаких изменений. Примером обратимого процесса является изобарное расширение газа при постоянном внешнем давлении, равном внутреннему давлению в системе.

Реальные процессы, как правило, **необратимы**. Т.е. для того чтобы система вернулась в исходное состояние, необходимы изменения во внешней среде. Примером такого процесса является вытекание сжатого газа из баллона в атмосферу или расширение газа из лопнувшего воздушного шарика. В этих случаях внешнее давление и давление внутри системы не равны.



## Работа тепловой машины, термодинамический коэффициент полезного действия. Теорема Карно-Клаузиуса.

Цикл Карно (описан Сади Карно в 1824 году)

**Переход 1 → 2** – изотермическое ( $T_1 = \text{const}$ ) расширение. Газ с начальным объемом  $V_1$  контактирует с горячим резервуаром, имеющим температуру  $T_1$ . Оставаясь в тепловом контакте с резервуаром, газ бесконечно медленно обратимо расширяется до объема  $V_2$ .

**Переход 2 → 3** – адиабатическое ( $Q = 0$ ) расширение. Газ продолжает расширяться до объема  $V_3$ , однако при этом тепловой контакт с резервуаром отсутствует. В результате чего происходит понижение температуры до  $T_2$ .

**Переход 3 → 4** – изотермическое ( $T_2 = \text{const}$ ) сжатие. Газ находится в контакте с резервуаром, имеющим температуру  $T_2$ . Оставаясь в тепловом контакте с резервуаром, газ бесконечно медленно обратимо сжимается до объема  $V_4$ .

**Переход 4 → 1** – адиабатическое ( $Q = 0$ ) сжатие. Газ продолжает сжиматься до объема  $V_1$ , однако при этом тепловой контакт с резервуаром отсутствует. В результате чего происходит понижение температуры до  $T_1$ .

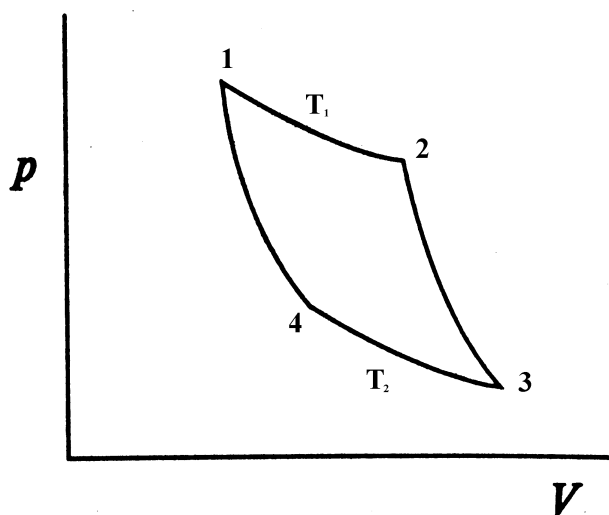


Рис. 3. Цикл Карно в  $pV$ -координатах.

Таблица

Характеристики процессов в цикле Карно.

Процесс №	Начальные параметры		Конечные параметры		Расчет теплоты и работы
	$V$	$T$	$V$	$T$	
1	$V_1$	$T_1$	$V_2$	$T_1$	$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1)$
2	$V_2$	$T_1$	$V_3$	$T_2$	$Q_2 = 0; A_2 = -\Delta U = -C_V \Delta T$
3	$V_3$	$T_2$	$V_4$	$T_2$	$Q_3 = A_3 = RT_2 \ln(V_4/V_3)$
4	$V_4$	$T_2$	$V_1$	$T_1$	$Q_4 = 0; A_4 = -C_V \Delta T$

Рассчитаем КПД цикла Карно, показывающий, насколько эффективно происходит превращение теплоты в работу:

$$\eta_{\text{цикла Карно}} = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_1},$$

где  $A_{\text{ц}}$  – суммарная работа тепловой машины,  $Q_1$  – энергия, взятая от теплоисточника.

КПД также может быть выражено через температуры источника и приемника.

$$\eta_{\text{цикла Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Легко видеть, что максимальное значение КПД, равное единице, возможно только при температуре холодильника 0 К или температуре теплоисточника (нагревателя)  $\infty$  К.

**Теорема Карно-Клаузиуса:** КПД цикла Карно не зависит от рабочего тела машины, а определяется однозначно только температурой теплопередатчика и теплоприемника. Аналогичное утверждение будет для произвольного обратимого процесса, составленного из последовательности адиабат и изотерм, подобной циклу Карно.

Суммарно можно получить обобщенную формулу для КПД тепловой машины Карно

$$\eta_{\text{цикла Карно}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Отсюда получаем

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

**Энтропия, математическое выражение второго начала термодинамики. Энтропия как критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированных системах.**

Отношение теплоты к температуре называется приведенной теплотой. Для бесконечно малого приращения теплоты на каждой стадии цикла можно записать  $\frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{\delta Q_1}{T_1}$ . Для произвольного цикла, состоящего из обратимых процессов, согласно теореме Карно  $\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$ . В пределе  $\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$  переходит в интеграл  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ , взятый по замкнутому циклу. Если интеграл, взятый по замкнутому контуру, равен нулю, то имеется такая функция от переменных

интегрирования, полный дифференциал которой равен подынтегральной величине. Следовательно, под знаком интеграла стоит функция, для которой справедливо:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Эту функцию Клаузиус назвал энтропией. Являясь полным дифференциалом, энтропия зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода. Следовательно, энтропия является функцией состояния.

В необратимых процессах совершаемая работа будет меньше максимальной. В частности, при расширении внешнее давление меньше давления системы, и наоборот при сжатии. То же справедливо для теплоты, поэтому

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{обр}} > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$$

Объединяя верхние уравнения, можно получить неравенство Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

В изолированных системах  $\delta Q = 0$ . Следовательно, для обратимых процессов не происходит изменения энтропии. Тогда как для необратимых имеет место увеличение энтропии. Следовательно, самопроизвольные процессы в изолированных системах могут протекать только в направлении увеличения энтропии. Энтропия является критерием направленности процесса в изолированной системе. Если в ходе процесса энтропия возрастает, то такие процессы протекают самопроизвольно.

### Энтропия и термодинамическая вероятность системы.

Чем больше энтропия системы, тем более вероятно соответствующее состояние. Людвиг Больцман сформулировал принцип зависимости энтропии системы  $S$  от **термодинамической вероятности**  $W$ :

$$S = f(W)$$

Термодинамическая вероятность — число способов, которыми может быть реализовано состояние физической системы. Например, частица в ящике, разделённом перегородкой с узким отверстием, будет характеризоваться  $W = 2$  — она может находиться либо в одной, либо в другой половине.

Что бы найти вид этой зависимости, рассмотрим две термодинамические системы с энтропиями  $S_1$  и  $S_2$  и термодинамическими вероятностями  $W_1$  и  $W_2$ . Приведем эти системы в контакт, получится новая термодинамическая система с энтропией  $S_3$  термодинамической вероятностью  $W_3$ .

$S_3 = S_1 + S_2$  в силу аддитивности энтропии, а  $W_3 = W_1 \cdot W_2$  — свойство термодинамической вероятности.

Можно получить одну функцию, удовлетворяющую таким условиям:

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  – постоянная величина, называемая постоянной Больцмана. Она равна  $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К и связана с универсальной газовой постоянной соотношением

$$k = R/N_A$$

Таким образом, статистическое толкование второго закона термодинамики позволяет установить физический смысл энтропии как меры вероятности термодинамического состояния тел и системы.

### Расчет изменения энтропии в различных процессах.

Экспериментальные измерения электрохимических потенциалов и теплоемкостей вблизи абсолютного нуля показали, что изменение энтропии в физико-химических процессах при приближении к 0 К стремится к нулю. Планком был сформулирован следующий постулат: Энтропия идеального кристалла, чистого индивидуального вещества при 0 К равна 0. Этот постулат называют **третьим законом** термодинамики. Он позволяет рассчитать абсолютную энтропию, поскольку имеется точка отчета.

Рассчитаем изменение энтропии в процессе нагревания твердого вещества от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , при которой вещество находится в газообразном состоянии. Поскольку в ходе нагревания вещество дважды изменит свое агрегатное состояние (расплавится и испарится), то процесс нагревания формально будет состоять из 5 стадий. Нагрев от  $T_1$  до  $T_{\text{плавления}}$ , фазовый переход при  $T_{\text{плавления}}$ , нагрев от  $T_{\text{плавления}}$  до  $T_{\text{испарения}}$ , второй фазовый переход при  $T_{\text{испарения}}$ , нагрев от  $T_{\text{испарения}}$  до  $T_2$ . Соответственно, на диаграмме зависимости энтропии от температуры в точках фазовых переходов энтропия будет иметь разрыв:

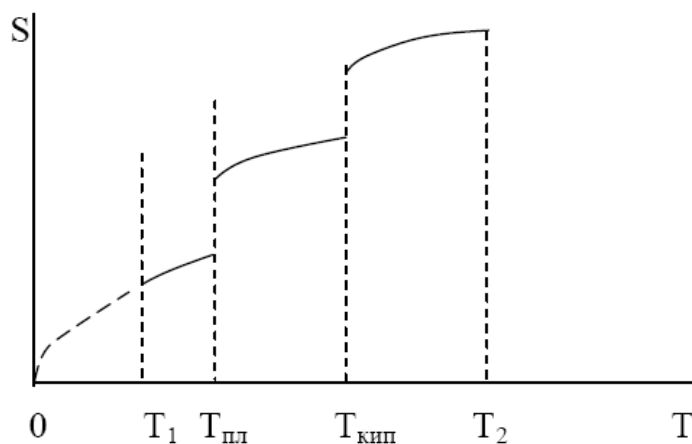


Рис. 4. Зависимость энтропии от температуры.

Получим формулу для расчета энтропии процесса нагревания:

$$\Delta S(T_2) = \Delta S_{T_1}^{T_{\text{пл}}} + \Delta S_{\text{ф.н.}} + \Delta S_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} + \Delta S_{\text{ф.н.}} + \Delta S_{T_{\text{кип}}}^{T_2}$$

Как правило, подобные процессы происходят при постоянном давлении, для таких случаев энтропия рассчитывается по формуле:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S = \int \frac{C_p}{T} dT$$

Для фазового перехода энтропия рассчитывается как

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

В случае смешения двух газов

Газ 1 $V_1$	Газ 2 $V_2$
----------------	----------------

=

Газ 3 $V_3 = V_1 + V_2$
----------------------------

изменение энтропии может быть рассчитано по формуле

$$\Delta S_{\text{сумм.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

где  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$  – это изменение энтропии газа 1 и газа 2, соответственно.

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = R \ln \frac{V_{\text{конеч}}}{V_{\text{нач}}}$$

### **Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики.**

Объединяя I и II законы термодинамики, можно получить следующее соотношение:

$$TdS \geq dU + pdV$$

**Термодинамические потенциалы: изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы как критерии самопроизвольного протекания процесса.**

**Характеристические функции** – функции, при помощи которых можно характеризовать состояние равновесия и самопроизвольность процессов.

1. Перепишем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dU \leq TdS - pdV + SdT - SdT$$

$$dU - SdT - TdS \leq -pdV - SdT$$

$$dU - d(TS) \leq -pdV - SdT$$

$$d(U - TS) \leq -pdV - SdT$$

$$dF \leq -pdV - SdT$$

Функция состояния  $F = U - TS$  носит название энергии Гельмгольца или изохорно-изотермического потенциала.

Условием обратимости изохорно-изотермического процесса будет  $dF=0$ , для необратимого процесса  $dF<0$ . Таким образом, самопроизвольно процесс может протекать при условии  $dF<0$ . А состояние равновесия будет достигнуто при  $dF=0$ .

2. Запишем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$dU - SdT - TdS + pdV + VdP \leq Vdp - SdT$$

$$dU - d(TS) + d(pV) \leq Vdp - SdT$$

$$d(U - TS + pV) \leq Vdp - SdT$$

$$dG \leq Vdp - SdT$$

Функция состояния  $G = U - TS + pV$  носит название энергии Гиббса или изобарно-изотермического потенциала.

Условием обратимости изобарно-изотермического процесса будет  $dG = 0$ , для необратимого процесса  $dG < 0$ . Таким образом, самопроизвольно процесс может протекать при условии  $dG < 0$ . А состояние равновесия будет достигнуто при  $dG = 0$ .

### **Энергия Гиббса как индикатор направления химических процессов**

Большинство лабораторных и промышленно значимых химических процессов проходит в изобарно-изотермических или близких к таким условиям. Поэтому прикладное значение имеет расчёт энергий Гиббса химических процессов.

По определению,  $G = U + pV - TS = H - TS$ .

Изменение энергии Гиббса в изотермическом процессе равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Отрицательное значение энергии Гиббса означает самопроизвольное протекание процесса, положительное – самопроизвольное протекание противоположного по направлению процесса. Изменение энергии Гиббса можно найти, зная энтальпии и энтропии участников реакции. Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния, к ней применим закон Гесса и следствия из него.

Так же как внутренние энергии и энтальпии, энергия Гиббса не является абсолютной величиной. Простым веществам в наиболее стабильных аллотропных модификациях присвоены нулевые значения энергии Гиббса, а энергии Гиббса образования сложных веществ можно найти в справочниках.

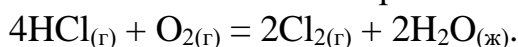
## Задачи

№1. Рассчитать мольную энтропию неона при 500 К, если при 298 К и том же объеме энтропия неона равна 146.2 Дж/(К·моль<sup>-1</sup>).

№2. Рассчитать изменение энтропии при образовании 1 м<sup>3</sup> воздуха из азота и кислорода (20 об. %) при 25 °С и 1 атм.

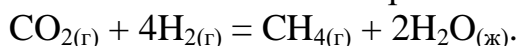
№3. Рассчитать стандартное изменение энтропии в реакции  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .  
 $S^\circ(\text{O}_2) = 49.0$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{H}_2) = 31.2$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 16.7$  кал/(моль·К).

№4. Рассчитайте  $\Delta G^\circ$  при 25 °С для химической реакции:



Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны:  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -22.1$  ккал/моль,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -68.3$  ккал/моль;  $S^\circ(\text{HCl}) = 44.6$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{O}_2) = 49.0$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{Cl}_2) = 53.3$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 16.7$  кал/(моль·К).

№5. Рассчитайте  $\Delta G^\circ$  при 25 °С для химической реакции:



Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25 °С равны:  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -94.1$  ккал/моль,  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -17.9$  ккал/моль,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -68.3$  ккал/моль;  $S^\circ(\text{CO}_2) = 51.1$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{H}_2) = 31.2$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{CH}_4) = 44.5$  кал/(моль·К),  $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 16.7$  кал/(моль·К).

## Вопросы для самоконтроля:

1. Приведете классификацию процессов (химических реакций) с точки зрения термодинамики.
2. Сформулируйте закон Гесса, укажите условия выполнения, его следствия.
3. Дайте определения терминам: теплота образования, теплота сгорания, теплоемкость. Укажите виды теплоемкостей.
4. Сформулируйте закон Кирхгоффа, выведите математические выражения закона Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной форме.
5. Сформулируйте второй закон термодинамики. В чем заключается основное значение этого закона?
7. Какие виды термодинамических процессов вы знаете? Дайте определения.
8. Опишите цикл Карно, сформулируйте теорему Карно-Клаузиуса. Приведите выражение для расчета КПД обратимого цикла Карно.
9. Что такое приведенная теплота и энтропия? Как энтропия связана с термодинамической вероятностью и направлением протекания процесса?
10. Сформулируйте постулат Планка. Приведите выражения для расчета изменения энтропии в различных процессах.
11. Что такое характеристическая функция? Какие характеристические функции вы знаете? Для чего используются эти функции?

## IV ЛЕКЦИЯ

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### **Химическое равновесие.**

Равновесным состоянием называется такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

Любая химическая реакция обратима. В момент, когда скорости прямой и обратной реакции уравниваются, говорят о химическом равновесии  $w_1 = w_2$ . Оно может сохраняться сколь угодно долго, пока внешним воздействием не будет нарушено равенство скоростей прямой и обратной реакций. Это означает, что, сколько вещества образовалось в ходе прямой реакции столько же и израсходовалось в ходе обратной реакции.

#### **Принцип Ле-Шателье-Брауна, подвижный характер равновесия.**

Сформулирован в 1884 г Ле-Шателье и доказан в 1888 Брауном.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, давление или температуру), нарушающее равновесие, то в ней самопроизвольно происходят изменения в направлении уменьшения этого воздействия.

Рассмотрим этот принцип на примере реакции образования аммиака



Влияющие факторы:

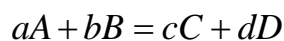
1. Температура. Увеличение температуры смещает равновесие в сторону продуктов реакции в случае эндотермической реакции и в сторону исходных веществ в случае экзотермической реакции. Для данной реакции увеличение температуры сместит равновесие в сторону образования азота и водорода.
2. Давление. Увеличение давления смещает положение равновесия в сторону образования веществ, занимающих меньший объем. Для данной реакции увеличение давления сместит равновесие в сторону образования аммиака.
3. Концентрация. Увеличение концентрации смещает положение равновесия в сторону уменьшения количества данного вещества. Для данной реакции увеличение концентрации исходных реагентов сместит равновесие в сторону образования аммиака.

Если есть влияние электрических, магнитных, гравитационных и других факторов на термодинамическое равновесие, то все выше сказанное справедливо и для этих случаев.



## Закон действующих масс, различные способы выражения констант равновесия химической реакции.

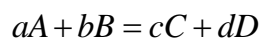
Рассмотрим гомогенную газовую химическую реакцию. Допустим, что в системе установилось подвижное химическое равновесие. При постоянной температуре равновесие можно охарактеризовать с помощью константы равновесия.



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

где  $K_p$  – константа равновесия, выраженная через парциальные давления веществ  $P$ . Величина  $K_p$  зависит только от температуры и не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ. Парциальное давление – это давление, которое имел бы газ, помещенный в том же количестве в тот же объем, но без других газов. Общее давление газов является суммой их парциальных давлений.

В случае реакции, протекающей в растворе, константа равновесия может быть выражена через равновесные концентрации веществ.



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Здесь  $K_c$  – константа равновесия химической реакции.

### Связь между константами $K_p$ и $K_c$ .

Из уравнения состояния идеального газа можно получить зависимость давления от других термодинамических параметров.

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} = cRT$$

Заменяем и получим следующее выражение

$$K_p = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} [RT]^{c+d-a-b} = K_c [RT]^{c+d-a-b}$$

Это соотношение дает связь между концентрационной константой  $K_c$  и константой, выраженной через парциальные давления  $K_p$ .

В общем виде можно записать

$$K_p = K_c \cdot RT^{\nu}$$

где  $\nu$  – разность стехиометрических коэффициентов продуктов и исходных веществ.

Числовые значения констант совпадут только в случае реакций, протекающих без изменения числа молей. Рассмотрим гетерогенную химическую реакцию



Для такой реакции константа равновесия будет записана как

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

поскольку остальные вещества – твердые.

### Уравнение изотермы химической реакции, химическое средство. Влияние температуры на химическое равновесие - уравнение изобары и изохоры.

Изменение изобарного потенциала в химической реакции рассчитывается по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^0 + (RT \sum n_i \ln a_i)_{\text{кон}} - (RT \sum n_i \ln a_i)_{\text{нач}}$$

где  $\Delta G^0 = (\sum n_i \Delta G^0_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \Delta G^0_i)_{\text{нач}}$  – это стандартное изменение изобарного потенциала. При каждой данной температуре оно является величиной постоянной для данной реакции, так как в этих условиях постоянны стандартные значения потенциалов каждого из компонентов реакции.  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента. В газовой фазе при условии, что поведение газа близко к идеальному,  $a_i = P_i/P^0$ , где  $P^0 = 1$  атм – стандартное давление.

В условиях равновесия  $\Delta G = 0$ . Следовательно, и правая часть уравнения равна нулю. Величины  $\Delta G^0$  и  $RT$  при постоянной температуре постоянны, поэтому должна быть постоянной и разность:  $(\sum n_i \ln a_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln a_i)_{\text{нач}}$

Обозначим эту разность через

$$\ln K = (\sum n_i \ln a_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln a_i)_{\text{нач}}$$

Это есть ничто иное как константа равновесия гомогенной газовой реакции. Получим, что

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Если опустить из записи стандартные давления  $P^0$ , т.е. выразить все давления участников реакции в атм, то для реакции  $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta G = RT \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right)$$

Если в этом уравнении вместо давлений использовать концентрации, то получим изменение изохорного потенциала:

$$\Delta F = RT \left( \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} - \ln K_c \right)$$

Полученные уравнения называются изотермами химической реакции.

**Химическое сродство** – это способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие между собой. Химическое сродство принято характеризовать изменением изобарного или изотермического потенциала.

Влияние температуры на константы химического равновесия принято записывать в виде изобары или изохоры химической реакции. Дифференцированием энергий Гиббса и Гельмгольца по температуре можно получить изобару и изохору Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \text{изобара Вант-Гоффа.}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} - \text{изохора Вант-Гоффа.}$$

### Задачи

**№1.** Константа изомеризации некоторого вещества  $A \rightarrow B$  равна 0,8. Смешали 5 г А и 10 г его изомера В, смесь выдержали до установления равновесия. Вычислите массовую долю изомера В в полученной смеси. Зависит ли результат от количества изомеров в исходной смеси?

**№2.** Реакция  $CO + Cl_2 = COCl_2$  протекает в закрытом сосуде при постоянной температуре; исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. К моменту наступления равновесия остается 50% начального количества CO. Определить давление равновесной газовой смеси, если первоначальное давление равнялось 100 кПа (750 мм рт. ст.).

**№3.** В закрытом сосуде установилось равновесие:  $CO_2 (г.) + H_2(г.) = 2CO(г.) + H_2O (г.)$ ; константа равновесия равна единице. Определить: а) сколько процентов  $CO_2$  подвергнется превращению в CO при данной температуре, если смешать 1 моль  $CO_2$  и 5 молей  $H_2$ ? б) в каких объемных соотношениях были смешаны  $CO_2$  и  $H_2$ , если к моменту наступления равновесия в реакцию вступило 90% первоначального количества водорода?

**№4.** Константа равновесия реакции  $FeO (к.) + CO(г.) = Fe(к.) + CO_2 (г.)$  при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и  $CO_2$ , если начальные концентрации этих веществ составляли:  $[CO]_0 = 0,05$  моль/л,  $[CO_2]_0 = 0,01$  моль/л.

**№5.** Рассчитайте константу равновесия для реакции  $CO(г.) + 2H_2(г.) = CH_3OH(г.)$  при 500 К.  $\Delta_f G^\circ$  для  $CO(г.)$  и  $CH_3OH(г.)$  при 500 К равны  $-155.41$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $-134.20$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно.

**№6.** Константа равновесия реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$  равна  $K_p = 1.64 \cdot 10^{-4}$  при  $400^\circ\text{C}$ . Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , чтобы 10%  $\text{N}_2$  превратилось в  $\text{NH}_3$ ? Газы считать идеальными.

**№7.** При  $2000^\circ\text{C}$  и общем давлении 1 атм 2% воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитайте константу равновесия реакции  $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$  при этих условиях.

**№8.** Константа равновесия реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$  при  $25^\circ\text{C}$  равна  $K_p = 0.143$ . Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г  $\text{N}_2\text{O}_4$  при этой температуре.

### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Что такое термодинамическое равновесие? Что такое химическое равновесие?
2. Сформулируйте принцип Ле-Шателье-Брауна. Покажите на примере как влияют на положение химического равновесия давление, температура и концентрация. Влияет ли катализатор на положение химического равновесия?
3. Выведите выражение для закона действующих масс. Что такое парциальное давление газа? Покажите связь между константами равновесия  $K_p$  и  $K_c$ .
4. Приведите выражения уравнений изотермы, изохоры и изобары химической реакции.

## У ЛЕКЦИЯ

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

**Основные понятия и определения: гомогенная и гетерогенная системы, фаза, независимый компонент, степень свободы.**

**Фазой** называют совокупность гомогенных частей системы, которые имеют одинаковый химический состав и физические свойства и которые отделены от других частей системы видимыми поверхностями раздела. Системы, состоящие из одной фазы, носят название **гомогенных систем**. Системы, состоящие из двух и более фаз, называются **гетерогенными**. Вещества, которые входят в состав системы и которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее, называются **составляющими веществами**.

**Компонентами**, или независимыми компонентами, называются такие составляющие, наименьшего числа которых достаточно для того, чтобы построить любую фазу в системе, находящейся в равновесии.

Подсчет числа компонентов, образующих систему, производится следующим образом. Если вещества, входящие в состав системы, между собой химически не взаимодействуют, то равновесие в смеси может быть достигнуто при любых концентрациях каждого из составляющих веществ. В это случае число компонентов в системе равно числу составляющих веществ. Пример: газовая смесь водорода, аргона и гелия, число компонентов равно трем. Если же между составляющими веществами возможно химическое взаимодействие, в ходе которого происходит их взаимное превращение, то число компонентов уменьшается на каждую такую реакцию. В этом случае число компонентов равно наименьшему числу веществ, из которых может быть образована каждая фаза системы, за вычетом числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ. Пример:



Число составляющих этой системы 3, но между ними возможна химическая реакция, в ходе которой происходит превращение одних составляющих в другие. Следовательно, число компонентов данной реакции будет равно  $3 - 1 = 2$ .

**Число степеней свободы** характеризует вариантность системы, т.е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация), которые можно произвольно изменять в некоторых пределах так, что число равновесных фаз в системе останется неизменным.

**Общие условия равновесия в гетерогенных системах, понятие о химическом потенциале.**

В гетерогенных системах возможны, с одной стороны, превращения веществ с переходом из одной фазы в другую (агрегатные превращения,

растворение твердых веществ, перераспределение растворенного вещества между двумя растворителями и т.д.), а с другой стороны, - химические реакции. Равновесию гетерогенных систем отвечает равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, а также минимальное значение одного из термодинамических потенциалов или максимальное значение энтропии всей системы при соответствующих условиях. **Химический потенциал** – есть приращение термодинамической функции, обычно энергия Гиббса, на единицу количества вещества (на 1 моль).

Рассмотрим пример с энергией Гиббса:

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = f(P, T)$$

Химические превращения протекают с изменением числа молей исходных веществ и продуктов. Поэтому, если у нас есть реакция, где количества участвующих веществ различны и равны  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ , то энергия Гиббса будет функцией и от числа молей компонентов.

$$dG = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

Соответственно полный дифференциал этой функции будет иметь вид

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P, T, \sum n_k - n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P, T, \sum n_k - n_2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{P, T, \sum n_k - n_k} dn_k$$

При постоянных  $P$  и  $T$

$$dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \mu_i$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Химический потенциал показывает, как изменится термодинамическая функция при изменении количества вещества на 1 моль.

### **Правило фаз Гиббса. Классификация систем по числу степеней свободы, фаз и компонентов.**

Это правило устанавливает соотношение между числом фаз  $\Phi$ , числом компонентов  $K$  и числом степеней свободы  $C$ . Выведено Гибсом в 1876 г. В равновесной многофазной термодинамической системе, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, число степеней свободы равно числу компонентов плюс два, минус число фаз:

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

Если условия существования системы определяются еще одним внешним переменным фактором, например, электрическим потенциалом, то уравнение примет вид

$$C = K - \Phi + 3$$

В зависимости от количества фаз, компонентов или числа степеней свободы, различают системы однофазные, двухфазные, трехфазные и т.д., однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и т.д., безвариантные ( $C = 0$ ), моновариантные ( $C = 1$ ), двухвариантные ( $C = 2$ ) и трехвариантные системы ( $C = 3$ ).

### Однокомпонентные системы, правило фаз для них. Разбор диаграммы состояния воды.

Для систем, состоящих из одного компонента,  $K = 1$ , правило фаз имеет вид

$$C = 3 - \Phi$$

Отсюда следует, что число сосуществующих в равновесии фаз не может быть больше трех, т.к. число степеней свободы не может быть меньше нуля.

Рассмотрим однокомпонентную систему на примере диаграммы состояния воды в координатах  $p$ – $T$  (Рис. 5).

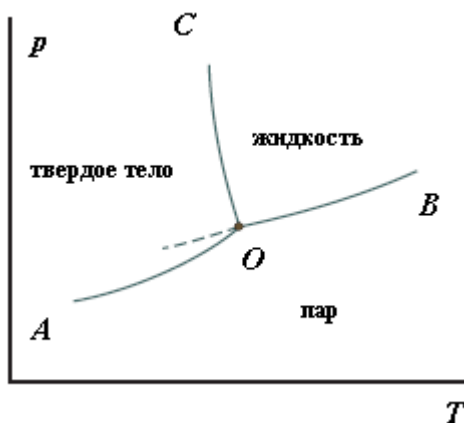


Рис. 5. Диаграмма состояния воды в координатах  $p$ – $T$ .

Линии этой диаграммы представляют собой границы областей, в которых вода может существовать в том или ином агрегатном состоянии. Так, линия АО – представляет собой границу между областями сосуществования вещества в газообразном и в твердом состояниях. Это кривая давления насыщенного пара над твердым телом. ОВ – кривая давления насыщенного пара над жидкостью. ОС – пограничная кривая между областями сосуществования вещества в жидком и кристаллическом состояниях. Эта кривая характеризует зависимость температуры плавления вещества от давления. Кривая ОВ кончается при критической температуре. Выше критической температуры вещество находится в газообразном состоянии. На диаграмме в любой точке, которая находится в пределах области существования пара, жидкости или кристаллов, система будет однофазной с двумя степенями свободы. О (тройная точка) – в ней система безвариантная или нонвариантная.

Продолжение кривой ОВ, помеченное пунктирной линией, представляет собой кривую давления насыщенного пара над переохлажденной жидкостью. Упругость пара над переохлажденной жидкостью больше, чем над

кристаллами. Поэтому переохлажденная жидкость является системой неустойчивой и может самопроизвольно переходить в кристаллическое состояние. Такое термодинамически неустойчивое неравновесное состояние называется метастабильным. К нему правило фаз неприменимо.

Кривую АО называют кривой возгонки. Ее нельзя продолжить правее точки О, так как при дальнейшем повышении температуры колебания молекул, образующих кристаллическую решетку, достигают такой амплитуды, что решетка разрушается и кристалл плавится.

### Правило фаз для двухкомпонентных систем.

Для систем, состоящих из двух компонентов (двухкомпонентных систем,  $K = 2$ ) правило фаз может быть записано в виде  $C = 4 - \Phi$ , т.е. число фаз для таких систем может достигать до четырех. Соответственно, число степеней свободы может быть равно 3 при одной фазе. В большинстве случаев при изучении двухкомпонентных систем рассматривают только процессы кристаллизации или конденсации и испарения при постоянном давлении. В этом случае правило фаз Гиббса записывается как  $C = 3 - \Phi$ .

### Физико-химический анализ, принцип непрерывности и принцип соответствия.

Диаграммы состояния, или фазовые диаграммы, дают возможность выявить наличие химических соединений в системе, состав этих соединений, их способность к диссоциации при плавлении. Все эти данные можно получить на основании анализа кривых, описывающих зависимость температуры появления новой фазы от состава системы. Изучение графиков, описывающих зависимость какого-либо физического свойства систем от ее состава, является задачей физико-химического анализа.

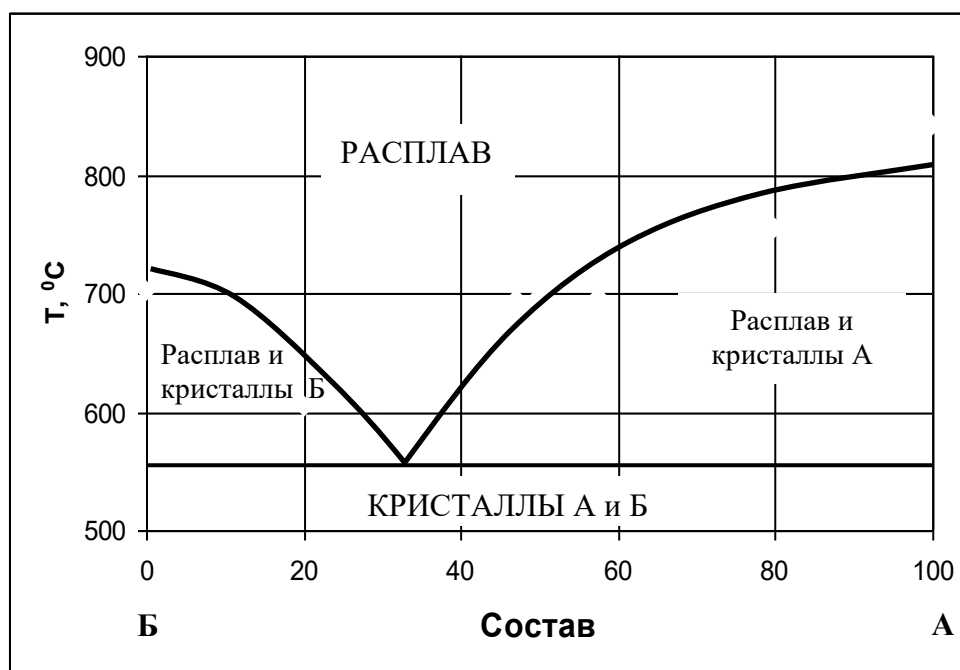


Диаграмма состояния (фазовая диаграмма)



**Принцип непрерывности.** При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойства ее отдельных фаз также изменяются непрерывно. Свойства всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы в целом изменяются скачком.

**Принцип соответствия.** Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Разберем диаграмму состояния системы из двух компонентов А и В с одной эвтектикой. Кривые линии на этой диаграмме соответствуют зависимости температуры кристаллизации расплава от состава системы.

В области расплава существует одна жидкая фаза. В самой нижней области существуют две фазы: кристаллы А и кристаллы В. В средних областях существуют расплав и соответствующие кристаллы: А в правой части или В в левой части графика. В точке **эвтектики** (минимум на кривой плавления) существуют кристаллы А, кристаллы В и эвтектический раствор. Эвтектика – от греч. «легко плавящийся».

### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Дайте определение понятиям: фаза, составляющие вещества, компонент, число степеней свободы. Приведите классификацию систем по числу фаз, компонентов и числу степеней свободы.
2. Что такое химический потенциал? При каком условии наступает равновесие в гетерогенной системе?
3. Сформулируйте правило фаз Гиббса, приведите математическое выражение для этого правила.
4. Чему соответствуют области, линии и точки на диаграмме состояния воды в координатах Р-Т?
5. Сформулируйте принципы физико-химического анализа. Что такое эвтектика? Приведите пример диаграммы состояния для двухкомпонентной системы с одной эвтектикой.

## VI ЛЕКЦИЯ

### РАСТВОРЫ

**Основные понятия и определения: раствор, растворитель, растворенное вещество.**

**Растворами** называются гомогенные системы из двух и более веществ. Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями или взвесьями частиц и индивидуальными химическими соединениями. От смесей растворы отличаются тем, что любой макроскопический объем раствора, находящийся в состоянии термодинамического равновесия, обладает тем же составом, что и вся масса раствора. В отличие от химических соединений растворы имеют переменный состав и не подчиняются закону кратных отношений.

Растворы могут быть жидкими, газообразными и твердыми.

**Растворитель** – это вещество, входящее в состав раствора в преобладающем количестве.

**Растворенное вещество** – это меньший по количеству компонент раствора.

#### **Концентрация раствора, способы ее выражения.**

Важнейшей характеристикой раствора является его состав, показывающий, какие вещества и в каких количествах содержатся в растворе. Способ выражения количественной характеристики состава раствора называется концентрацией.

#### Весовые проценты:

Процент вещества Б в растворе, состоящем из А и Б, вычисляется по формуле:

$$\% B = \frac{b}{a + b} \cdot 100$$

где  $a$  и  $b$  – весовые количества каждого компонента в смеси.

#### Мольная доля:

Если в растворе находятся вещества А, Б, В, Г и т.д. в количестве  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_V$ ,  $n_G$  моль и т.д., то мольная доля компонента А будет рассчитана по формуле:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_V + n_G + \dots} = \frac{n_A}{\sum n}$$

Соответственно, рассчитываются и мольные доли других компонентов. Умножив мольную долю на 100, получают мольный процент.

#### Нормальная концентрация:

Нормальным называется такой раствор в одном литре, которого

содержится один грамм-эквивалент растворенного вещества.

Молярная концентрация:

Молярным называется раствор, в одном литре которого находится один моль растворенного вещества.

Моляльная концентрация:

Моляльным называется раствор, где на 1000 грамм растворителя приходится один моль растворенного вещества.

**Механизм процесса растворения, межмолекулярные взаимодействия в растворе.**

Процесс растворения можно мысленно разбить на несколько стадий. На первой стадии происходит разрыв межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворяемого вещества, если оно жидкое или твердое. На второй стадии происходит образование полости в растворителе, соответствующей размерам растворяемой молекулы. На третьей – проникновение молекулы в эту полость и на четвертой – реорганизация молекул растворителя вокруг молекулы растворенного вещества. Процесс растворения может быть как экзотермическим (поташ в воде), так и эндотермическим (тиосульфат натрия в воде). Во время растворения происходит увеличение энтропии, за счет смешения различных молекул. Какие же силы ответственны за растворение? Обычно выделяют следующие взаимодействия:

1. Химические. Образование новых химических соединений при взаимодействии между молекулами растворяемого вещества и растворителем. (Растворение аммиака или двуокиси углерода в воде).
2. Донорно-акцепторные. (Растворение йода в бензоле).
3. Водородная связь.
4. Силы Ван-дер-Ваальса; это взаимодействие между
  - двумя дипольными молекулами
  - одной дипольной и одной неполярной молекулой
  - двумя неполярными молекулами
5. Гидрофобные: силы, ответственные за сворачивание белков, за образование гидрофобной фазы.

В ходе растворения веществ с ионной кристаллической решеткой, например, солей, преодолеваются силы ион-ионных взаимодействий.

**Растворы газов в жидкости. Влияние давления на растворимость газа в жидкости. Закон Генри.**

Газ, приведенный в соприкосновение с жидкостью, растворяется в ней. Растворимость газов в жидкостях изменяется в широких пределах и зависит от природы газа и природы растворителя, от температуры и давления.

**Закон Генри (1803 год):**

Растворимость одного газа в жидкости при постоянной температуре пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C_{\text{ж}} = k P$$

где  $C_{\text{ж}}$  – концентрация газа в растворе,  $P$  – давление газа над раствором,  $k$  – коэффициент пропорциональности, который зависит от природы газа, растворителя и температуры, но не зависит от давления.

Закон Генри соблюдается только для разбавленных растворов и при малых давлениях, когда газы следуют законам идеальных газов.

### **Термодинамическая классификация растворов, идеальные и реальные растворы. Давление насыщенного пара над раствором, закон Рауля.**

Опыт показывает, что давление пара над жидкостью при постоянной температуре понижается, если в ней растворить некоторое количество другого вещества. На основании экспериментальных данных Франсуа-Мари Рауль во второй половине XIX века сделал вывод: давление насыщенного пара растворителя над раствором  $P$  равно его давлению над чистым растворителем  $P_0$ , умноженному на мольную долю растворителя в растворе  $x$ :

$$P = P_0 x$$

Это уравнение было названо законом Рауля. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором  $\frac{P_0 - P}{P_0}$  равно мольной доле растворенного вещества в растворе  $1 - x$ .

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются идеальными. Закон Рауля для растворителя соблюдается тем точнее, чем более разбавлен раствор. По мере повышения концентрации в большинстве растворов возникает отклонение от идеального состояния. Пример диаграммы зависимости парциального давления компонентов и общего давления пара от состава идеального раствора приведен на рисунке 6:

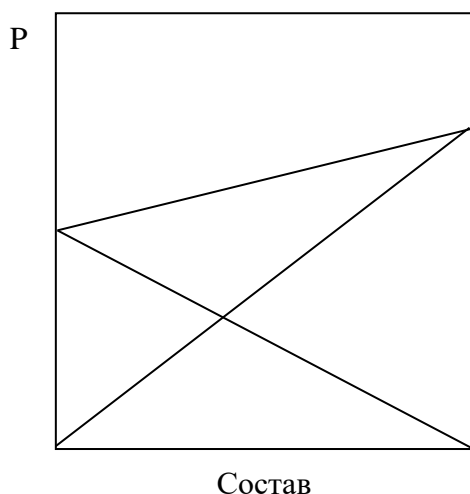


Рис. 6. Диаграмма давление пара – состав для идеального раствора.

Примеры таких систем: бензол–толуол, н-гептан–н-гексан.

Для реальных растворов, как правило, имеет место отклонение от закона Рауля. Отклонение может быть положительным и отрицательным. Растворы, обладающие положительным отклонениями давления пара, образуются из чистых компонентов большей частью с поглощением теплоты. Растворы, обладающие отрицательным отклонениями давления пара, образуются из чистых компонентов большей частью с выделением теплоты. Диаграмма давление – состав для растворов с положительным и отрицательным отклонением от закона Рауля приведена на рисунке 7.

Видно, что в случае отрицательного отклонения суммарное давление паров ниже теоретического, в случае положительного – выше. Причины этих отклонений:

- уменьшение размера частиц вследствие частичной или полной диссоциации тех ассоциированных комплексов, которые могли быть в одном из компонентов в чистом состоянии.
- укрупнение частиц вследствие образования соединений (ассоциатов) между молекулами компонентов.

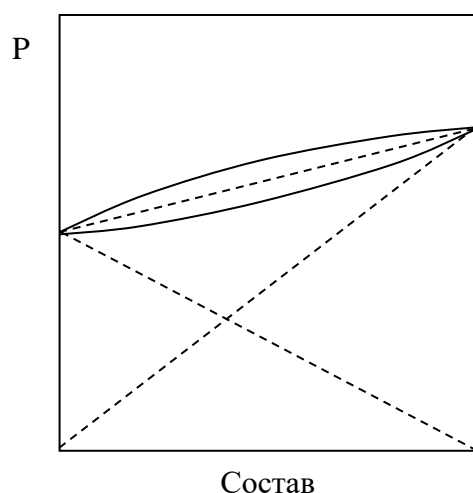


Рис. 7. Диаграмма давление пара – состав для неидеального раствора.

Подобные эффекты являются следствием различия в межмолекулярных взаимодействиях растворитель–растворитель, растворяемое вещество – растворяемое вещество и растворитель–растворенное вещество.

Положительные отклонения от идеальности характерны для систем спирт + углеводород, отрицательные - для систем эфир + хлороформ.

**Связь между понижением давления пара раствора и температурами кипения и замерзания, физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант.**

В растворах с нелетучим растворенным веществом понижение давления

пара над раствором влечет за собой повышение температуры его кипения по сравнению с чистым растворителем.

Любая жидкость кипит при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Изменение температуры кипения рассчитывается по формуле:

$$\Delta T = T - T_{\text{кип}}$$

где  $T$  - температура кипения раствора, а  $T_{\text{кип}}$  - температура кипения чистого растворителя.

Применив к раствору закон Рауля в предположении, что он ведет себя как идеальный, можно найти количественное соотношение между повышением температуры кипения  $\Delta T$  и концентрацией раствора  $m$ , выраженной как моляльность:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m$$

где  $E$  - мольное повышение температуры кипения, или эбулиоскопическая постоянная растворителя. Она численно равна повышению температуры кипения в растворе с моляльной концентрацией  $m = 1$ . Эбулиоскопическая константа характерна для каждого растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Метод измерения повышения температуры кипения растворов как функции их концентрации для определения энтальпий испарения, коэффициентов активности, молекулярной массы растворённого вещества называется эбулиоскопией.

Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Это также связано с понижением давления пара над раствором.

По аналогии с повышением температуры кипения, понижение температуры замерзания может быть рассчитано по формуле

$$\Delta T_z = K m$$

где  $K$  - криоскопическая постоянная растворителя, численно равная понижению температуры замерзания одномоляльного раствора.

Метод измерения понижения температуры замерзания растворов как функции их концентрации для определения энтальпий плавления, коэффициентов активности, молекулярной массы растворённого вещества называется криоскопией.

Явление понижения температуры затвердевания растворов имеет значение в природе и технике. Например, выплавка чугуна из железной руды существенно облегчается тем, что температура плавления железа понижается примерно на 250 градусов, благодаря растворению в нем углерода и других элементов. Высокое содержание глицерина в биологических жидкостях некоторых насекомых помогает им не превращаться в льдинки при понижении температуры.

## Осмоз и осмотическое давление

Если разделить чистую воду и водный раствор некоторого соединения полупроницаемой мембраной, через которую могут проходить только молекулы воды, вода будет перетекать через неё в раствор (Рис. 8).

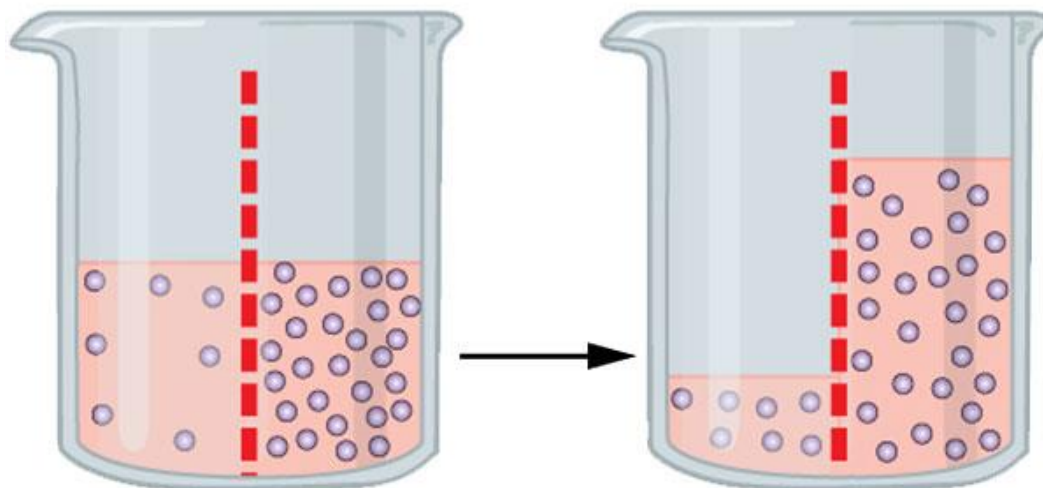


Рис. 8. Иллюстрация возникновения осмотического давления в сосуде с полупроницаемой перегородкой.

Поток обусловлен градиентом концентрации: химический потенциал воды ( $\mu = \partial G / \partial n$ ) из-за меньшей концентрации меньше в растворе, чем в воде. Разность потенциалов компенсируется осмотическим давлением  $\pi$ :

$$\pi V_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{р-ра}} = -RT \ln x_{\text{р-ра}}$$

Пользуясь этим соотношением, можно показать, что в разбавленном растворе осмотическое давление пропорционально молярной концентрации растворённого недиссоциированного вещества:

$$\pi = cRT$$

Два раствора в одном том же растворителе называются изотоническими, если между ними устанавливается мембранное равновесие при  $\pi=0$ . Изотонические растворы вызывают появление одинакового осмотического давления при мембранном равновесии с чистым растворителем. Осмотические равновесия с участием водных растворов наблюдаются в живых организмах. Физиологический раствор – это внешний раствор, находящийся в естественном осмотическом равновесии с внутриклеточной жидкостью. Физиологический раствор изотоничен внутриклеточной жидкости. Простейший физиологический раствор содержит 9 г NaCl на литр воды, что соответствует при мембранном равновесии с чистой водой осмотическому давлению 8 атм. При достижении мембранного равновесия с внутриклеточной жидкостью физиологический раствор не вызывает появления избыточного (положительного или отрицательного) внутриклеточного давления. Осмотическое давление внутри клетки создается за счет упругого растяжения стенок мембраны. При контакте с гипотоническим раствором (меньшая концентрация соли) для установления

осмотического равновесия клетка всасывает жидкость и раздувается. Наоборот, контакт клетки с гипертоническим раствором вызывает диффузию воды наружу, и сжатие клетки.

### Клетка окружена:



### растворами.

Рис. 9. Поведение клетки в гипо-, изо- и гипертоническом растворе.

### Задачи

№1. Рассчитать минимальное давление, необходимое почкам для выделения мочевины при 36.6°C, если концентрация мочевины в плазме 0.005 моль/л, а в моче 0.333 моль/л.

№2. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитать осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 мл воды при 25°C в Па и в мм столбика раствора. Считать плотность раствора равной 1.0 г/мл.

№3. Рассчитать температуру замерзания водного раствора, содержащего 50.0 г этилен-гликоля в 500 г воды.  $K = 1.86 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$ .

№4. Раствор, содержащий 0.217 г серы и 19.18 г CS<sub>2</sub>, кипит при 319.304 К. Температура кипения чистого CS<sub>2</sub> равна 319.2 К. Эбулиоскопическая постоянная CS<sub>2</sub> равна 2.37 К·кг/моль. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS<sub>2</sub>?

№5. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление  $7.52 \cdot 10^{-3}$  атм при 25°C. Определить молярную массу гемоглобина.



### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Дайте определения понятиям: раствор, растворитель и растворенное вещество. Чем растворы отличаются от механических смесей и индивидуальных химических соединений?
2. Что такое концентрация? Приведите способы ее выражения.
3. Поясните механизм процесса растворения. Какие основные межмолекулярные взаимодействия могут присутствовать в растворах.
4. Что влияет на растворимость газов в жидкостях? Сформулируйте закон Генри. Какие есть ограничения для этого закона?
5. Сформулируйте закон Рауля. Приведите термодинамическую классификацию растворов. Какие существуют причины отклонений от закона Рауля? Приведите примеры.
6. Что такое эбулиоскопия и криоскопия? Для чего применяются методы эбулиоскопии и криоскопии? Приведите выражения связывающие понижение давления пара раствора с температурами его кипения и замерзания. В чем заключается физический смысл эбулиоскопической и криоскопической констант?
7. Что такое осмотическое давление? Как оно связано с молярной концентрацией?

## VII ЛЕКЦИЯ

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Основные понятия и определения:** элементарная стадия, скорость элементарной стадии, истинная и средняя скорость.

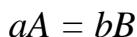
В химической кинетике рассматриваются вопросы о скорости протекания химических реакций и зависимости ее от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, природы реагента, влияния катализаторов, растворителя и других факторов). Изучение этих вопросов позволяет выяснить важные детали механизма химических процессов, определить реализуемость той или иной реакции в лабораторных и производственных условиях.

**Элементарная реакция** – реакция, протекающая в одну элементарную стадию, когда из исходного вещества сразу образуется продукт, без промежуточных стадий.

**Скорость химической реакции** – это есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. По мере израсходования исходных веществ скорость реакции уменьшается. Математически истинную скорость реакции в данный момент, если реакция идет в постоянном объеме, принято выражать отношением бесконечно малого изменения концентрации  $dC$  к бесконечно малому отрезку времени  $dt$ , в течение которого произошло изменение концентрации:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Знак минус относится к тому случаю, когда в уравнении используется концентрация исходного вещества, который в ходе реакции убывает. Знак плюс – когда в уравнении используется концентрация продукта реакции. Скорость реакции не может быть отрицательной по определению. Для реакции



Скорость выражается через концентрации А и В следующим образом:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt}$$

Средняя скорость реакции рассчитывается как отношение изменения концентрации за определенный промежуток времени:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Скорость химических реакций изменяется в очень широких пределах. При взрывных реакциях или реакциях между противоположно заряженными ионами в растворе она настолько велика, что реакцию можно практически считать мгновенной. Наоборот, многие реакции, например, некоторые реакции радиоактивного распада, идут настолько медленно, что нужны геологические

периоды, чтобы продукты взаимодействия накопились в обнаруживаемых количествах.

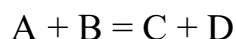
### **Основной постулат химической кинетики, константа скорости.**

Основной постулат химической кинетики дает зависимость между скоростью химической реакции и концентрациями реагирующих веществ. Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Это можно доказать, основываясь лишь на принципах формальной логики. Химическая реакция протекает только после соударения (столкновения) реагирующих частиц (атомов, молекул, ионов). Понятно, что при увеличении концентрации вещества число соударений между частицами увеличится. Так как не все соударения приводят к продуктам реакции, увеличение концентрации реагирующих веществ окажет влияние на вероятность благополучного исхода. Математическая запись основного постулата химической кинетики имеет вид:

$$\bar{v} = \pm \frac{dC}{dt} = kC$$

где  $k$  – **константа скорости** химической реакции.

Для гомогенной газофазной реакции, протекающей в одну стадию



Кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

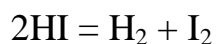
где  $C$  – концентрации соответствующих веществ.

Константа скорости химической реакции для каждой данной реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Она численно равна скорости реакции, в которой концентрации исходных веществ равны единице.

### **Кинетическая классификация реакций, молекулярность и порядок реакции.**

Все гомогенные элементарные химические реакции различают по числу частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции разделяют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

**Мономолекулярными** называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвует одна молекула (например, реакции радиоактивного распада ядер атомов). **Бимолекулярными** называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют две молекулы, например, разложение иодистого водорода:



**Тримолекулярными** называются реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы (например,  $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ ).

Одновременная встреча в элементарном акте взаимодействия даже трех молекул случается редко. Реакций же более высокой молекулярности на практически не встречается. В тех случаях, когда согласно уравнению химической реакции в реакции участвуют большее число молекул, то реально процесс протекает через несколько более сложных стадий, каждая из которых может быть моно-, би- и тримолекулярной. Причем скорость всего процесса определяется самой медленной стадией – лимитирующей стадией.

**Порядок реакции.** В соответствии с основным постулатом химической кинетики в общем случае скорость химической реакции



связана с концентрациями исходных веществ А и В уравнением:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

где  $a$  и  $b$  показатели степени и стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Принято называть эти величины порядком реакции по соответствующему компоненту, например,  $a$  – порядок данной реакции по компоненту А и т.д. Сумма порядков реакции по всем реагирующим веществам называют порядком реакции. Для отдельной стадии порядок реакции обычно не превышает значения 3.

Известны так называемые реакции нулевого порядка, для таких реакций скорость не зависит от концентрации реагирующих веществ и остается постоянной во времени (пример, горение свечи в потоке воздуха). Так же существуют реакции, для которых порядок выражается дробным числом, что свидетельствует о сложном механизме реакции.

Порядок реакции совпадает с молекулярностью только для элементарных реакций, если нет существенного избытка одного из реагирующих веществ. Чаще такого совпадения не происходит. Реакция может быть бимолекулярной, но протекать по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

**Формальная кинетика. Вывод кинетического уравнения необратимой элементарной реакции I-го порядка, размерность константы скорости, период полураспада.**

К реакциям первого порядка относятся такие химические реакции, чья скорость связана с концентрацией ( $C$ ) реагирующих веществ уравнением

$$v = k \cdot C$$

или

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

После интегрирования получаем

$$\ln C = -kt + const$$

Обозначив через  $C_0$  начальную концентрацию (для  $t = 0$ ), вычисляем константу интегрирования:  $\ln C_0 = \text{const}$ . Отсюда

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

В экспоненциальном виде получим:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Если обозначить через  $x = C_0 - C$  уменьшение концентрации исходного вещества к моменту времени  $t$ , то можно получить уравнение

$$\ln \frac{C_0 - x}{C_0} = -kt$$

Для характеристики реакции часто используют параметр, называемый временем полупревращения  $t_{1/2}$ . Это время, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества. Для реакций первого порядка эта величина равна

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность  $\text{мин}^{-1}$ .

### **Кинетические уравнения необратимых реакций второго порядка, их вывод, размерность константы скорости.**

Кинетическое уравнение для реакций второго порядка выведем только для простейшего случая, когда концентрации двух реагирующих веществ одинаковы. В общем случае, для реакции второго порядка можно записать уравнение

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2$$

Т.к.  $C_1 = C_2$ , то заменив  $C_1$  и  $C_2$  через  $C$ , получим

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{1}{C} = kt + \text{const}$$

Пусть начальная концентрация равна  $C_0$ , в момент времени  $t = 0$ , тогда  $\text{const} = \frac{1}{C_0}$ .

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

В момент времени  $t_{1/2}$  израсходуется половина вещества, т.е.  $C = \frac{C_0}{2}$ . Отсюда

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}$$

Это означает, что период полураспада для гомогенных реакций второго порядка, протекающих в растворе, зависит от концентрации, а в газовой фазе от давления. Видно, что константа скорости реакции второго порядка имеет размерность  $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$ .

### Методы определения порядка реакций.

Для определения порядка реакции существует несколько методов:

1) Метод проб и ошибок:

- Расчетный вариант. Полученные данные о зависимости концентрации реагента от времени подставляются в уравнение для расчета константы скорости реакции первого порядка. Если получающиеся константы не зависят от времени, то предположение верно. Иначе используется уравнение для второго или третьего порядка.
- Графический вариант. Для экспериментально полученной зависимости концентрации реагента А от времени строим следующие графики, соответствующие уравнениям разных порядков:

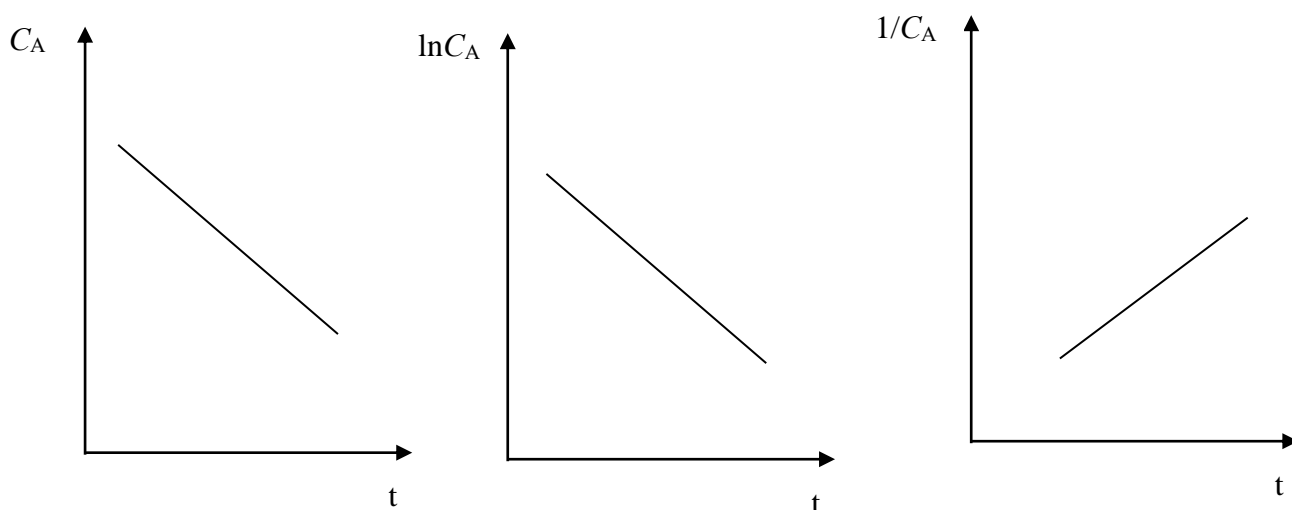


Рис. 10. Зависимости концентрации от времени в случае реакций 0, 1, 2 порядка.

Выбираем график, на котором получена прямая линия. Порядок определяется по типу графика.

2) Метод Раковского (по периоду полупревращения).

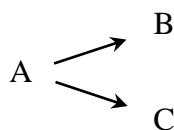
Метод определения времени полупревращения заключается в определении  $t_{1/2}$  для нескольких начальных концентраций  $C_0$ . Для реакции первого порядка время полупревращения  $t_{1/2}$  не зависит от  $C_0$ , для реакции второго порядка – обратно пропорционально  $C_0$ , для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

### Понятие о сложных реакциях: параллельные, последовательные и обратимые реакции.

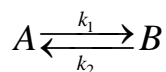
Многие химические реакции протекают более сложным образом по сравнению с теми случаями, которые были рассмотрены. При этом наблюдается кажущееся отклонение от закона действия масс. Наиболее часто встречаются последовательные, параллельные, обратимые и цепные реакции.

**Последовательными** называются реакции, протекающие через ряд последовательных стадий:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости соответствующих реакций. Число ступеней в последовательных реакциях может быть больше двух, причем каждая из стадий отвечает мономолекулярной или более сложной реакции.

**Параллельными** называются такие реакции, при которых одни и те же вещества одновременно реагируют с образованием разных продуктов по схеме:



**Обратимыми** называются химические реакции, одновременно протекающие в прямом и обратном направлениях:



**Цепными** называются такие реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции происходит путем регулярного чередования нескольких реакций с участием в них активных частиц с ненасыщенными валентностями (свободных радикалов). Активные частицы, образующиеся на первой стадии реакции наряду с основным продуктом, вновь инициируют реакцию с образованием того же основного продукта, что и на первой стадии. Зарождение таких цепей может осуществляться различными путями: поглощением квантов света, при электрическом разряде, при действии излучений и т.д.

## VIII ЛЕКЦИЯ

### **Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.**

При повышении температуры скорость химической реакции, как правило, быстро увеличивается. Для небольшого интервала температур приблизительная оценка влияния температуры на скорость реакции может быть сделана по величине температурного коэффициента  $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ , где  $k_t$  константа скорости при температуре  $t$ , а  $k_{t+10}$  – константа скорости при температуре  $t+10$ . Средняя величина температурного коэффициента для многих реакций изменяется в 2-4 раза:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

На основании множества экспериментов Я.Х. Вант-Гофф сформулировал правило (Правило Вант-Гоффа): «При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два – четыре раза».

В более общем виде зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением С. Аррениуса (1889):

$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT},$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $T$  – температура по абсолютной шкале,  $A$  называется предэкспоненциальным множителем, а  $E_a$  – энергия активации.

$A$  и  $E_a$  могут быть вычислены путем решения системы из двух уравнений типа  $\ln k = A - \frac{E_a}{RT}$  для двух температур или определены графическим методом. Если по оси абсцисс отложить обратную температуру  $\frac{1}{T}$ , а по оси ординат – логарифм константы скорости  $\ln k$ , то на графике получим прямую, тангенс угла наклона которой равен  $E_a/R$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $A$ .

В общем случае параметры  $A$  и  $E_a$  – эмпирические величины, характеризующие температурную зависимость скорости реакции. Для элементарного процесса их можно интерпретировать следующим образом.

$A$  – это число столкновений за 1 секунду в единице объема, при единичной концентрации реагентов. Энергия активации – это энергия, избыточная по сравнению со средней, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы быть способными к химическому



взаимодействию. Активация может быть вызвана повышением температуры, действием электрического поля, облучением исходных веществ.

### Влияние катализаторов на скорость химических реакций

**Катализом** называется явление изменения скорости реакции под влиянием присутствующего в системе какого-либо вещества, состояние и количество которого в конце реакции остается неизменным.

Вещество, ускоряющее какую-либо химическую реакцию, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется **катализатором**. Катализатор не влияет на состояние равновесие, а лишь изменяет скорость, с которой это состояние достигается.

Вещества, тормозящие химическую реакцию, называются отрицательными катализаторами или **ингибиторами**.

Различают катализ гомогенный и гетерогенный. Гомогенным называется катализ, когда катализатор образует одну фазу с реагирующей гомогенной системой, например горение окиси углерода ускоряется присутствием следов влаги.

Гетерогенным называется катализ, когда катализатор образует обособленную фазу, например, синтез аммиака на металлическом катализаторе.

Действие катализаторов отличается высокой специфичностью. Особенно это относится к катализаторам, действующим в живых организмах, – ферментам.

Исследование явления катализа показало, что причиной ускоряющего действия катализаторов является понижение энергии активации процесса (пунктирная линия):

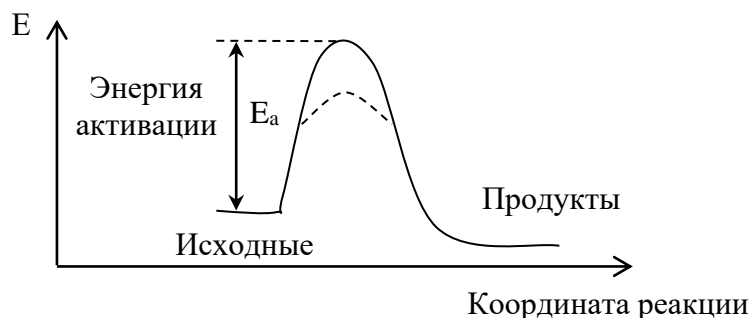
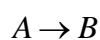


Рис. 11. Энергетическая диаграмма некатализируемой (непрерывная кривая) и катализируемой (пунктирная кривая) реакции.

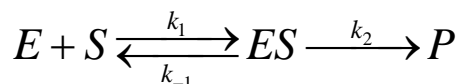
В гомогенном катализе это достигается образованием промежуточных нестойких продуктов реагирующих веществ с катализатором и последующим разложением этого комплекса.



В гетерогенном катализе понижение энергии активации происходит при адсорбции реагирующего вещества на поверхности катализатора.

## Ферментативный катализ

Схему ферментативной реакции можно изобразить следующим образом:



$S$  – субстрат химической реакции (например, перекись водорода),  $E$  – энзим (например, белок каталаза), а  $P$  – продукты реакции (в нашем случае  $O_2$  и  $H_2O$ ), а  $ES$  – промежуточный фермент-субстратный комплекс. Впервые количественно эта схема была описана Л. Михаэлисом и М. Ментен в 1913 г.

Для оценки зависимости скорости реакции от концентраций участвующих веществ часто применяется т.н. принцип квазистационарных реакций, или принцип Боденштейна. Согласно этому приближению, концентрация промежуточных продуктов, при условии их малой стабильности, в сложных процессах остаётся постоянной на протяжении реакции. В нашем случае это ведёт к выражению:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \approx 0$$

В квадратных скобках указаны концентрации соответствующих веществ.

Из вышеуказанного уравнения можно выразить  $[ES]$ . Учтём материальный баланс по ферменту, общая концентрация которого равна сумме концентраций свободного фермента и комплекса:

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

В таком случае скорость реакции описывается уравнением, получившим имя Михаэлиса и Ментен:

$$v = k_2 \cdot [ES] = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]},$$

где  $v_{\max} = k_2[E]_0$  – максимально достижимая скорость реакции при данной  $[E]_0$ , а  $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$  – константа Михаэлиса.  $v$  возрастает при повышении концентрации субстрата и выходит на предел  $v_{\max}$ .

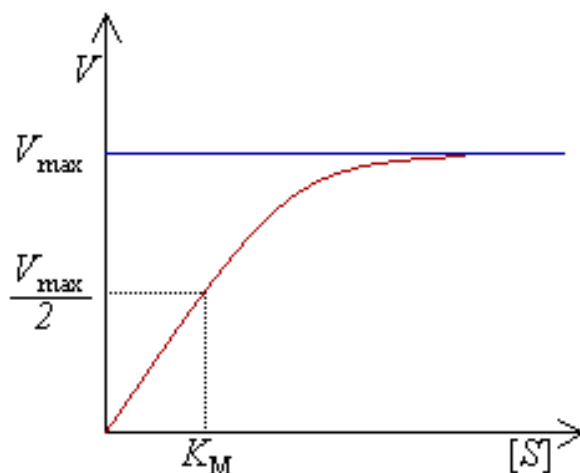


Рис. 12. Зависимость скорости реакции  $v$  от концентрации субстрата  $[S]$  в рамках схемы Михаэлиса-Ментен.

Для обработки экспериментальных данных удобнее преобразовать уравнение Михаэлиса и Ментен, чтобы зависимость носила линейный характер. Один из вариантов – переход к координатам Лайнуивера-Берка, или двойным обратным координатам  $1/v - 1/[S]$ :

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

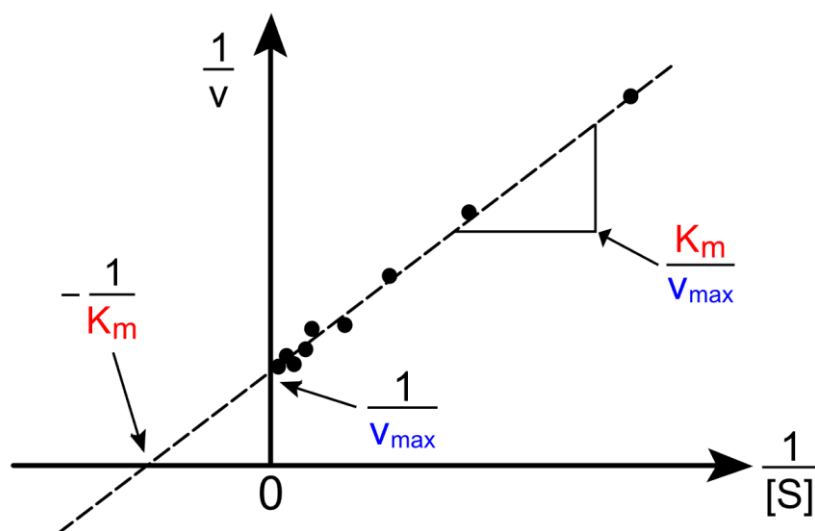


Рис. 13. Зависимость скорости реакции  $v$  от концентрации субстрата  $[S]$  в двойных обратных координатах в рамках схемы Михаэлиса-Ментен.

С помощью такого построения можно найти константу Михаэлиса, максимальную скорость реакции и предсказать скорости при других концентрациях субстрата.

Схожим образом можно описать и зависимость скорости реакции от концентраций субстрата и ингибитора в ингибируемых реакциях.

### Задачи

№ 1. Скорость образования  $\text{NO}$  в реакции  $2\text{NOBr}_{(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{(г)} + \text{Br}_{2(г)}$  равна  $1.6 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расходования  $\text{NOBr}$ ?

№ 2. Во сколько раз увеличится скорость газофазной элементарной реакции  $\text{A} \rightarrow 2\text{D}$  при увеличении давления в 3 раза?

№ 3. В реакции 2-го порядка  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$  начальные концентрации веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$  равны, соответственно,  $2.0$  моль  $\text{л}^{-1}$  и  $3.0$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Скорость реакции равна  $1.2 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$  при  $[\text{A}] = 1.5$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при  $[\text{B}] = 1.5$  моль  $\text{л}^{-1}$ .

№ 4. Скорость реакции 2 порядка  $A+B \rightarrow D$  равна  $2.7 \cdot 10^{-7}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при концентрациях веществ А и В, соответственно,  $3.0 \cdot 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> и 2.0 моль л<sup>-1</sup>. Рассчитайте константу скорости.

№5. Как выражается скорость реакции синтеза аммиака  $1/2 N_2 + 3/2 H_2 = NH_3$  через концентрации азота и водорода?

№6. Чему равен порядок элементарных реакций: а)  $Cl + H_2 = HCl + H$ ; б)  $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ ?

№7. Период полураспада радиоактивного изотопа <sup>14</sup>C – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание <sup>14</sup>C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

№8. Реакция первого порядка протекает на 30% за 7 мин. Через какое время реакция завершится на 99%?

№9. Период полураспада радиоактивного изотопа <sup>137</sup>Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, - 29.7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

№10. Установлено, что реакция 2 порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации реагента 0.24 М. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0.16 М?

№11. Реакция  $CH_3CH_2NO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3CHNO_2^-$  имеет 2 порядок и константу скорости  $k=39.1$  л/(моль мин) при 273 К. Был приготовлен раствор, содержащий 0.004 М нитроэтана и 0.005 М NaOH. Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?

№12. В некоторой реакции целого порядка  $nA \rightarrow B$  концентрация исходного вещества 1.0 моль/л была достигнута за 5.0 мин при начальной концентрации 3.0 моль/л и за 6.25 мин при начальной концентрации 6.0 моль/л. Установите порядок реакции.

№13. Кинетика реакции  $A = P + H^+$  изучалась путем отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи (А и Р с щелочью не реагируют). Объемы щелочи, которые пошли на титрование, указаны в таблице. Найти порядок реакции и константу скорости.  $C_0(A) = 1$  М.

Время, мин	0	27	60	Бесконечность
Объем, мл	0	36,2	52,0	59,4

№14. Определите порядок реакции  $A \rightarrow B$  по зависимости между временем полураспада и начальной  $C_A$ :

Концентрация A, М	0,05	0,1	0,2	0,4
Период полураспада, ч	648	162	41	10

№15. В реакции  $A + B \rightarrow AB$  начальная скорость измерялась при различных начальных концентрациях. Напишите кинетическое уравнение реакции в дифференциальной форме.

$[A]_0$ , моль/л	$[B]_0$ , моль/л	$w_0$ , моль/(л с)
2.0	1.0	0.05
0.1	1.0	0.0025
1.0	0.4	0.004

№16. Реакция имеет целочисленный порядок. Отношение времен превращения на кратную часть равно  $t_{1/2} / t_{1/3} = 2$ . Определите порядок реакции.

№17. При помощи правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится за 15 минут, если при  $20^\circ\text{C}$  на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости равен 3.

№18. Время полураспада вещества при 323 К равно 100 мин, а при 353 К – 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.

№19. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры на  $10^\circ\text{C}$  а) при 300 К; б) при 1000 К?

№20. Реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал/моль и предэкспоненциальный множитель  $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При какой температуре время полураспада для данной реакции составит: а) 1 мин; б) 30 дней?

№21. В необратимой реакции 1 порядка за 20 мин при  $125^\circ\text{C}$  степень превращения исходного вещества составила 60%, а при  $145^\circ\text{C}$  такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

№ 22. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры  $-1.1^\circ\text{C}$  к температуре  $+2.2^\circ\text{C}$ . Оцените энергию активации этой реакции.

№ 23. Реакция первого порядка при температуре  $70^\circ\text{C}$  завершается на 40 % за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна  $60 \text{ кДж моль}^{-1}$ ?

№24. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0.035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0.110 моль/л равна  $1.15 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с). Найдите максимальную скорость этой реакции.

**Вопросы для самоконтроля:**

1. Дайте определения понятиям: элементарная реакция, скорость химической реакции, константа скорости, молекулярность реакции, порядок реакции, период полупревращения. Приведите кинетическую классификацию реакций.
2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики. Выведите кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции I-го порядка.
3. Выведите кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции II-го порядка.
4. Какие методы используются для определения порядка реакций?
5. Что такое сложные реакции? Приведите примеры.
6. Как влияет температура на скорость реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Приведите уравнение Аррениуса. Какой физический смысл имеют константы в этом уравнении? Что такое энергия активации?
7. Каков механизм влияния катализаторов на скорость реакции в общем случае?
8. Как влияют ферменты на скорость химических реакций? Изобразите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в рамках схемы Михаэлиса-Ментен.

## IX ЛЕКЦИЯ

### ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Электрохимия** – наука о процессах, которые протекают на границе раздела фаз между проводниками электронов, например, металлами или графитом, и ионными проводниками – электролитами, например, водными растворами солей или кислот. Ее начало как самостоятельной области химии было положено шведским ученым Сванте Августом Аррениусом, который в 1884 году опубликовал труд под названием «Исследования гальванической проводимости электролитов».

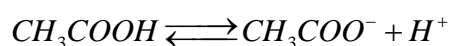
**Основные положения теории электролитов Аррениуса, степень диссоциации, константа диссоциации, недостатки теории.**

Вещества, которые образуют растворы или расплавы с ионной проводимостью электрического тока, называют **электролитами**.

Для электролитов характерно, что их растворы проводят электрический ток, но в меньшей степени, чем металлы. Кроме того, при прохождении электрического тока через раствор электролита происходят химические превращения (электролиз).

В основе теории электролитов Аррениуса (теории электролитической диссоциации) лежат три постулата:

- 1) При растворении в воде молекулы электролитов распадаются на положительные и отрицательные ионы.
- 2) Процесс диссоциации является обратимым, т.е. в растворе существует динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, например, для реакции:



С разбавлением раствора равновесие сдвигается вправо.

- 3) Сумма положительных электрических зарядов катионов равна сумме отрицательных зарядов анионов.

Кроме того, предполагается, что силы взаимодействия между ионами отсутствуют, и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам. Это положение в теории Аррениуса прямо не отражено, но оно лежит в основе всех ее количественных характеристик.

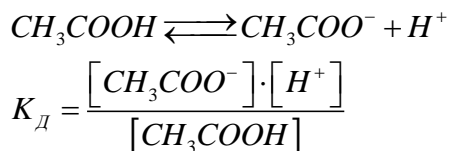
Диссоциация молекул на ионы происходит частично и характеризуется степенью диссоциации  $\alpha$ .

**Степень диссоциации** – это отношение числа распавшихся молекул к общему числу молекул, введенных в раствор.

Степень диссоциации меняется от нуля (нет диссоциации) до единицы (полная диссоциация). Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от концентрации раствора и температуры.

Равновесие диссоциации электролита характеризуется константой

диссоциации  $K_d$ . Для реакции



Электролитическая теория Аррениуса не объясняла механизм диссоциации, не давала ответа на вопрос почему такие прочные соединения как  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$  в растворе распадаются на ионы. Кроме того, эта теория в ее исходном виде оказалась приемлема только для разбавленных растворов электролитов с низкой степенью диссоциации.

### Механизм образования растворов электролитов.

Рассмотрим механизм электролитической диссоциации на примере раствора хлорида натрия  $NaCl$  - вещества, имеющего ионную кристаллическую решетку, в воде – растворителе, способном к образованию прочных комплексов – гидратов с отдельными ионами.

При контакте ионного кристалла с водой, молекула которой полярна, возникающее взаимодействие ионов с молекулами воды и энергия теплового движения оказываются сильнее межионных сил кристаллической решетки. В результате кристаллическая решетка разрушается и в раствор переходят гидратированные ионы.

При этом ион-ионное взаимодействие кристаллической решетки заменяется на взаимодействие ионов с нейтральными молекулами воды. Ионы металлов обычно связывают 4 или 6 молекул воды в комплексы, где так называемое «координационное» взаимодействие близко по энергии к слабым ковалентным связям.

При высоких температурах диссоциация электролитов может происходить и без воды. Например, многие соли при плавлении образуют электропроводные расплавы.

### Термодинамическое описание равновесия в растворах электролитов, понятие о сильных электролитах.

Существует три типа электролитов с точки зрения диссоциации:

**Слабые** – электролиты, степень диссоциации которых меньше 2 % при концентрации 1 моль/л.

**Средние** – электролиты, степень диссоциации которых меньше 30 %, но больше 2 %.

**Сильные** – электролиты, степень диссоциации которых больше 30 %.

Разбавленные растворы слабых электролитов близки по свойствам к идеальным растворам. Равновесие в таких растворах определяется константой диссоциации. Константа диссоциации может быть выражена через степень диссоциации:



$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

### **Повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление растворов электролитов, изотонический коэффициент.**

Раствор электролита отличается по свойствам от растворов неэлектролитов. Отличие проявляется в изменении температуры кипения, кристаллизации, понижении давления пара, изменении осмотического давления. В этих случаях величина измеренных свойств электролитов в  $i$  раз больше чем для неэлектролитов. Величина  $i$  носит название изотонического коэффициента. Этот коэффициент связан простым соотношением со степенью диссоциации. В случае бинарного электролита, молекулы которого распадаются на два иона:  $i = 1 + \alpha$ .

Если электролит в разбавленном растворе полностью диссоциирован (степень диссоциации равна 1), то изотонический коэффициент будет равен 2. Т.е. повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания будет в 2 раза больше по сравнению с ее значением в растворе в отсутствие диссоциации. В общем случае

$$i = 1 + \alpha(v - 1)$$

где  $v$  – число ионов, на которые распадается молекула электролита.

Сильные электролиты даже в разбавленных растворах не ведут себя как идеальные растворы. Для сильного электролита степень диссоциации представляет собой кажущуюся величину.

Особые свойства сильных электролитов обусловлены тем, что в растворах имеет место сильное взаимодействие ионов между собой.

### **Активность и коэффициент активности, произведение активностей ионов и растворимость.**

Как ранее было сказано, для растворов сильных электролитов можно пользоваться только понятием “кажущейся” степени диссоциации. Тогда наблюдаемые отклонения от закона действия масс, которыми вызвано непостоянство константы диссоциации при разведении, могут быть компенсированы применением таких значений эффективных концентраций, при подстановке которых в выражение константы диссоциации возможно применять закон действия масс к растворам сильных электролитов. Такая эффективная концентрация называется активностью.

Активность пропорциональна концентрации

$$a = \gamma C$$

Коэффициент пропорциональности  $\gamma$  называется коэффициентом активности. Коэффициент активности является мерой отличия свойств растворов электролитов (и вообще реальных систем) от свойств идеальных систем.

Термодинамическая константа диссоциации имеет вид

$$K_d = \frac{a_+ a_-}{a}$$

где символами  $a$  помечены активности ионов и самого электролита в недиссоциированной форме.

### **Задачи**

№1. Вычислить давление пара над раствором, содержащим 10 г NaCl в 500 г воды при 25 °С. Давление пара воды при 25 °С составляет 3167 кПа. Кажущаяся степень диссоциации NaCl равна 0.6.

№2. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, кристаллизуется при -0,23 °С. Определить кажущуюся степень диссоциации.

№3. Рассчитать осмотическое давление 0.01 М раствора муравьиной кислоты ( $K=1.8 \cdot 10^{-4}$ ) при 298.15 К.

№4. Вычислить ионную силу и активность ионов в растворе содержащем 0,01 моль/л  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 0,01 моль/л  $\text{CaCl}_2$ .

№5. Константа диссоциации циановой кислоты согласно уравнению  $\text{HCNO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CNO}^-$  при 291 К равна  $1.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Определите концентрацию анионов в растворе, содержащем 0,6 моль/л циановой кислоты.

№6. Константа диссоциации *o*-иодбензойной кислоты при 298 К равна  $1.4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Какова степень диссоциации *o*-иодбензойной кислоты в растворе с концентрацией 0,5 моль/л?

### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Расскажите о явлении катализа. Дайте определения понятиям: катализатор и ингибитор. В чем заключается механизм действия катализаторов?
2. Что такое электрохимия? Сформулируйте основные положения теории электролитов Аррениуса. В чем заключаются недостатки этой теории?
3. Что такое степень диссоциации? Приведите классификацию электролитов по величине степени диссоциации.
4. Что такое изотонический коэффициент? Как он связан со степенью диссоциации? Что такое ионная атмосфера? Что такое активность ионов?

## Х ЛЕКЦИЯ

### **Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность, связь между ними.**

Электропроводность растворов электролитов зависит от скорости движения ионов в электрическом поле, создаваемом в растворе. Сила тока  $I$ , проходящего через раствор, к которому приложена разность потенциалов  $U$ , определяется законом Ома:

$$I = \frac{U}{R}$$

Сопротивление  $R$  зависит от длины  $l$  и поперечного сечения проводника  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

где  $\rho$  - удельное сопротивление проводника длиной  $l = 1$  см, и поперечным сечением  $S = 1$  см<sup>2</sup>. Закон Ома для электролитов удобнее выражать через удельную электропроводность, равную обратной величине удельного сопротивления  $\chi = \frac{1}{\rho}$ , плотность тока, определяемой силой тока, проходящей через 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения  $i = \frac{I}{S}$ , напряженность электрического поля, которая равна падению потенциала на единицу длины проводника  $E = \frac{V}{L}$ . Тогда  $i = \chi E$ . При напряженности электрического поля  $E = 1$  В/см удельная электропроводность равна плотности тока  $\chi = i$ .

**Удельная электропроводность** определяется количеством электричества, проходящего за 1 сек через 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения проводника длиной 1 см, при напряженности поля 1 В/см.

$$\chi = \frac{i}{E} = \frac{I}{SV} = \frac{l}{SR} = [\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}]$$

Удельная электропроводность зависит от числа ионов в единице объема (концентрации), скорости их перемещения и переносимого каждым ионом заряда. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F (U_{K^+} + U_{A^-})$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации;  $C$  - концентрация;  $F$  - число Фарадея (это количество электричества необходимое для выделения на электроде 1 г-эквивалента вещества);  $U_{K^+}$  и  $U_{A^-}$  - абсолютные скорости перемещения ионов. Кольрауш показал, что при постоянной температуре и вязкости раствора разные ионы движутся с определенными скоростями, и эта скорость не зависит от скорости перемещения других ионов. Абсолютная скорость перемещения

ионов есть путь, пройденный ионом за 1 сек при градиенте напряжения 1 В/см.

Часто проводимость электролитов характеризуют **эквивалентной электропроводностью**. Она определяется отношением удельной электропроводности к концентрации  $C$ , выраженной в грамм-эквивалентах в 1 мл.

$$\lambda = \frac{\chi}{C}$$

Т.е. эквивалентная электропроводность есть электропроводность столба раствора длиной 1 см и с такой площадью поперечного сечения, что в межэлектродном пространстве помещается объем жидкости, содержащий 1 г-эквивалент растворенного вещества.

### **Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора. Подвижность ионов, закон Кольрауша.**

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  (как у сильных, так и у слабых электролитов) возрастает с увеличением разбавления (т.е. с уменьшением концентрации раствора) и достигает некоторого предельного значения. Указанное предельное значение эквивалентной электропроводности называется электропроводностью при бесконечном разбавлении и обозначается  $\lambda_0$ .

Для разбавленных растворов (до  $\sim 0,01$ н) сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации может быть описана формулой Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$$

где  $a$  – постоянная величина, зависящая от природы растворителя и температуры.

Для определения величины  $\lambda_0$  слабых электролитов пользуются расчетным методом, основанным на законе Кольрауша. Сущность последнего заключается в том, что подвижность ионов данного типа в бесконечно разбавленном растворе не зависит от природы других ионов, присутствующих в растворе. Это позволяет рассчитать  $\lambda_0$  слабого электролита суммированием значений подвижностей соответствующих ионов при бесконечном разбавлении.

$$\lambda_0 = l_+ + l_-$$

где  $l_+, l_-$  – подвижности ионов. Их значения можно найти в справочниках.

Электропроводность электролитов существенно зависит от температуры. С повышением температуры электропроводность растворов возрастает вследствие увеличения скорости движения ионов (уменьшения вязкости среды), следуя линейной зависимости

$$\lambda_t = \lambda_{18}(1 + a(t - 18))$$

где  $\lambda_t$  и  $\lambda_{18}$  – электропроводность при температуре  $t$  и  $18^\circ\text{C}$ , соответственно,  $a$  – температурный коэффициент электропроводности.

Увеличение температуры на один градус приводит к возрастанию эквивалентной электропроводности на 2-2,5%.

### Экспериментальное определение электропроводности

Определение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Измерение сопротивления растворов может быть проведено как для постоянного, так и для переменного тока.

Измерение электропроводности раствора электролита основано на нахождении величины его сопротивления электрическому току методом компенсации, т.е. сравнением неизвестного сопротивления с известным (метод “моста”). Простейшая мостовая схема постоянного тока имеет вид:

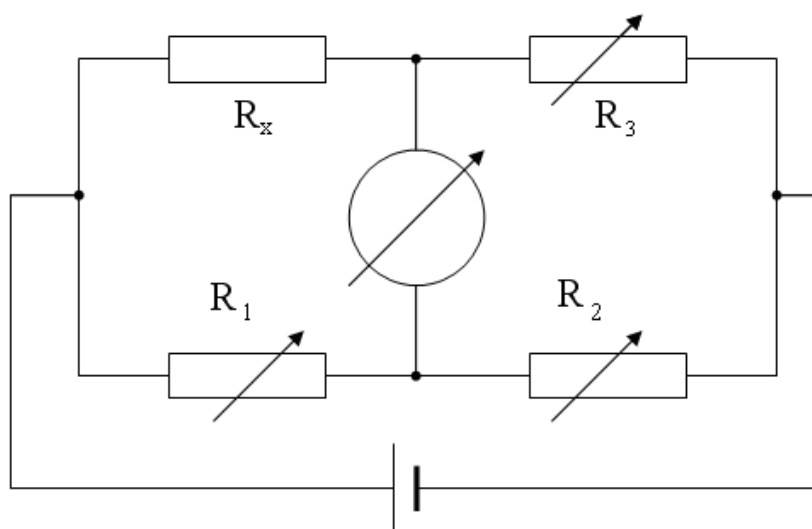


Рис. 14. Схема моста Уитстона.

В этот мост, который называется мостом Уитстона, входят четыре сопротивления  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_x$  и гальванометр. Сопротивления  $R_1$ ,  $R_2$  называют плечами моста. Подбрав их величины таким образом, чтобы ток через гальванометр был равен нулю, можно найти неизвестное сопротивление  $R_x$  по формуле:

$$R_x = \frac{R_2 R_3}{R_1}$$

### Кондуктометрическое титрование, примеры титрования сильных и слабых кислот.

Для определения концентрации сильных и слабых кислот часто применяют кондуктометрическое титрование - определение концентрации электролита в растворе путем измерения электропроводности при титровании. Метод кондуктометрического титрования основан на том, что ионы, содержащиеся в прибавляемом растворе, соединяются с теми или другими ионами из находящегося в титруемом растворе, образуя молекулы слабо диссоциирующего соединения, например,  $H^+ + OH^- = H_2O$ . В получаемом же

растворе взамен удаленных ионов появляются другие ионы в эквивалентном количестве. При различии в подвижностях ионов такая замена приводит к изменению электропроводности раствора. Это отражается на графике зависимости электропроводности от концентрации добавленного электролита:

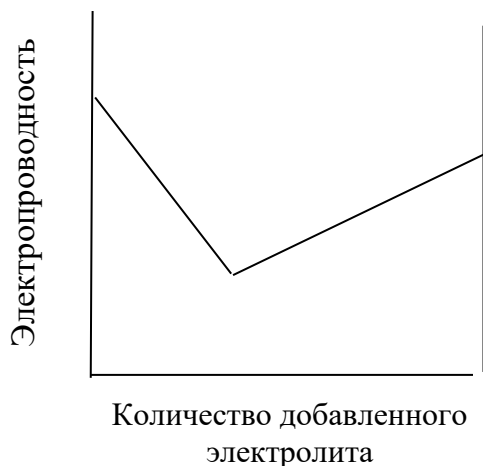


Рис. 15. Схематическая иллюстрация зависимости электропроводности от количества добавленного электролита при кондуктометрическом титровании.

Допустим, в растворе находился NaOH, а в качестве титранта использовали HCl, тогда в начальный момент времени  $\lambda_0(\text{NaOH}) = 43,3 + 174 = 217,3$ . Это сумма подвижностей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В момент полной нейтрализации щелочи кислотой в растворе остались только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При этом  $\lambda_0 = 43,3 + 65,3 = 108,6$ . Следовательно при добавлении кислоты электропроводность раствора уменьшалась от 217,3 до 108,6. При дальнейшем прибавлении кислоты в растворе дополнительно появились ионы  $\text{H}^+$ , обладающие высокой подвижностью, что и наблюдается в виде увеличения электропроводности раствора.

### **Аномальная подвижность протона и гидроксильных ионов.**

Здесь необходимо более подробно остановиться на особенностях воды как электролита. Для протонов, которые образуются при ее диссоциации, была найдена значительно большая подвижность, чем можно было ожидать. Объяснением такого аномального поведения протонов стал эстафетный механизм их передачи. Согласно этому механизму, под действием электрического поля протон передается к соседней молекуле воды, затем от воды отщепляется другой протон, который продолжает «движение» до ближайшей молекулы воды, и так далее пока очередной протон не достигнет катода. Считают, что аналогичный эстафетный механизм имеет место и при движении гидроксил-анионов.

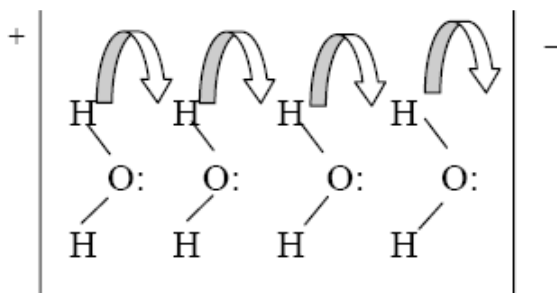


Рис. 16. Иллюстрация эстафетного механизма переноса протона в воде.

### Расчет константы диссоциации слабого электролита по величине электропроводности. Закон разбавления Оствальда.

Используя схему моста Уитстона, можно определять константы диссоциации слабых электролитов. Для этого готовятся несколько растворов различной концентрации и компенсационным методом определяется сопротивление растворов. Затем рассчитываются удельная и эквивалентная электропроводности, по подвижностям ионов рассчитывается эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении и по уравнению:

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

рассчитывается константа диссоциации. Это уравнение называется **законом разбавления Оствальда**. Оно справедливо для слабых электролитов, диссоциирующих с образованием двух ионов. Его можно вывести из выражения  $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$  путем подстановки  $\alpha = \lambda/\lambda_0$ .

### Понятие о pH растворов.

Вода часто рассматривается как неэлектролит. Однако в действительности вода всегда диссоциирует в очень малой степени на ионы по уравнению:



Это равновесие характеризуется константой равновесия. В большинстве случаев изменением концентрации воды для водных растворов можно пренебречь. Для таких растворов произведение концентраций протонов и гидроксидов есть величина постоянная. В кислых растворах концентрация протонов выше, чем в чистой воде, а в щелочных, соответственно, выше концентрация гидроксид ионов. Это легко видеть на примере диссоциации кислоты:



и диссоциации основания:



Так как концентрация протонов и концентрация гидроксидов взаимосвязаны, то для однозначной характеристики кислотности среды можно использовать любой из этих параметров – или активность ионов водорода или активность ионов гидроксидов. Договорились использовать активность ионов водорода. Однако, для удобства пользуются не самой величиной активности ионов водорода, а так называемым водородным показателем рН, который определяется формулой

$$\text{pH} = \lg a_{\text{H}^+}$$

Соответственно, в зависимости от величины рН различают три типа кислотности среды: рН = 7 – нейтральная среда, рН > 7 (до 14) – щелочная среда, рН < 7 (до 1) – кислая среда.

### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Что такое электропроводность растворов электролитов? Какие виды электропроводности вам известны? Как влияет температура на электропроводность растворов электролитов?

2. Что такое подвижность ионов? Сформулируйте закон Кольрауша. Как изменяется электропроводность электролитов при разбавлении растворов.

3. Как экспериментально определяют электропроводность растворов электролитов? Приведите схему моста Уитстона. Приведите уравнение, описывающее закон разбавления Оствальда.

4. Как с помощью кондуктометрического титрования определяют точку эквивалентности?

5. Объясните, почему протоны и гидроксил-анионы обладают аномально высокой подвижностью в растворе.

6. Что такое рН растворов? В каких пределах изменяется эта величина? Приведите классификацию растворов по величине рН.



## XI ЛЕКЦИЯ

### **Электродвижущие силы и электродный потенциал. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз, двойной электрический слой.**

На любой поверхности раздела электропроводящих фаз, например, на поверхности контакта двух различных металлов или на границе между разными растворами, возникают скачки потенциала. Причина – переход заряженных частиц (электронов или ионов) из одной фазы в другую.

Для нас интерес представляет скачок потенциала, возникающий на границе раздела фаз металл – раствор. Если опустить пластинку металла в воду, то произойдет отрыв с поверхности пластинки ионов металла и переход их в водное окружение. В результате сама пластинка зарядится отрицательно, а водный слой вокруг пластинки приобретет положительный заряд. Возникающее вследствие этого электростатическое притяжение между ионами, перешедшими в раствор, и противоположно заряженной пластинкой металла препятствует дальнейшему течению этого процесса, и в системе установится равновесие. Возникает некоторая разность потенциалов между металлом и окружающей водной средой. В соответствии с различием в энергии ионизации различных металлов и неодинаковой способностью ионов к гидратации, это равновесие приводит к различной разности потенциалов и соответственно различной концентрации ионов в растворе.

Таким образом, происходит образование двух ионных слоев, заряженных противоположно. Отрицательный заряд на пластинке металла и положительный заряд вблизи от поверхности пластинки. Все вместе это носит название двойного электрического слоя. Существование двойного электрического слоя обуславливает скачок потенциала на границе раздела твердая фаза – раствор.

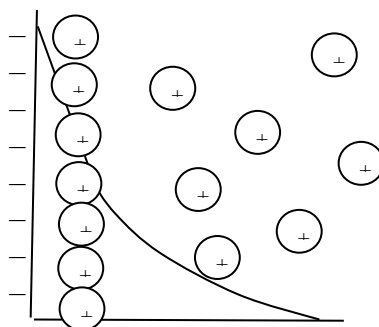


Рис. 17. Схематическое изображение двойного электрического слоя.

Его строение в современном представлении описывается следующим образом. Большая часть положительных ионов сосредоточена около отрицательно заряженной поверхности металлической пластины. Они образуют плотный слой толщиной  $d$ . В этом слое происходит быстрое падение потенциала при удалении от поверхности электрода. Остальные катионы вследствие теплового движения перемещаются в глубь раствора, образуя диффузную часть двойного слоя толщиной  $\delta$ . В диффузионной части падение

потенциала происходит на меньшую величину и более плавно.

**Формула Нернста, стандартный электродный потенциал, водородная шкала потенциалов. Гальванический элемент, его электродвижущая сила.**

Проблема измерения абсолютного значения возникающего скачка потенциала на границе электрод – раствор экспериментально не разрешима. Поэтому измеряется разность скачков потенциалов между двумя электродами, один из которых принят за нулевой. Международным эталоном сравнения электродных потенциалов является стандартный водородный электрод – это платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью, насыщенная газообразным водородом под давлением 1 атмосфера и опущенная в раствор, в котором активность ионов водорода равна 1. Потенциал водородного электрода условно принят за ноль. Значения потенциалов остальных электродов обычно приводятся относительно водородного.

Относительный порядок потенциалов водородного и измеряемого электрода приводится в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Элементы, в которых возникает разность потенциалов в результате протекания химических процессов на электродах, называются химическими или гальваническими. Каждый элемент состоит из двух электродов, где на границе проводника с растворами возникают скачки потенциалов.

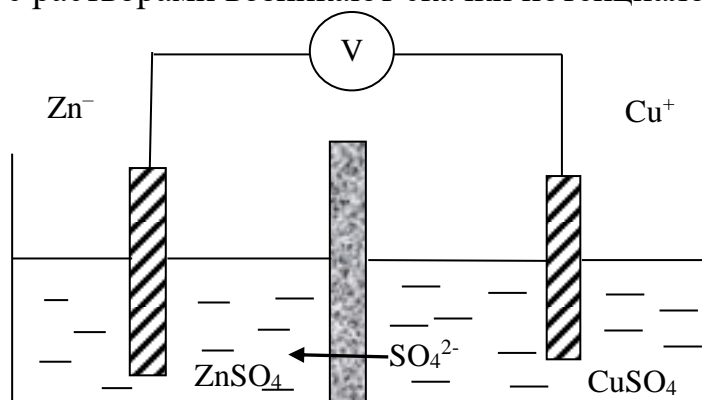
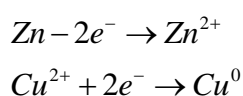


Рис. 18. Схематическое изображение гальванического элемента Даниэля-Якоби.

Один из первых гальванических элементов был предложен в середине XIX века Даниэлем. Это цинково-медный электрод, в котором пластинки двух металлов погружены в растворы соответствующих солей. В результате различной поляризации пластинки цинка и меди заряжаются отрицательно и положительно, соответственно. Если соединить их проводником, происходит перенос электронов с цинковой пластинки на медную. В результате этого на электродах протекают реакции:



Эти электрохимические реакции вызывают направленное перемещение электронов в проводнике. Следовательно, в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую, которую можно

использовать для совершения полезной работы. Максимальная разность потенциалов между электродами достигается, когда ток в гальваническом элементе не течет. Эта величина называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС).

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2$$

Из большего электродного потенциала  $E$  вычитают меньший, т.к. ЭДС не может быть отрицательной.

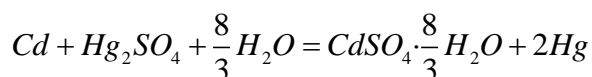
Каждый из электродных потенциалов рассчитывается по уравнению Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

где  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, т.е. такой потенциал, который имеет электрод при активности потенциалопределяющих ионов в растворе равной единице.

### Компенсационный метод измерения э. д. с., элемент Вестона.

Для измерения электродвижущей силы применяют компенсационный метод. В этом случае элемент замыкают на внешнюю электродвижущую силу, которую можно изменять и измерять. Для таких измерений обязательно требуется эталон – нормальный элемент электродвижущая сила, которого известна и постоянна. В качестве такого нормального элемента обычно используют элемент Вестона, в котором протекает реакция:



Положительный электрод данного элемента состоит из ртути, покрытой слоем хорошо промытой  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , а отрицательный – из насыщенной кадмиевой амальгамы (12-14% Cd). Электролитом служит насыщенный раствор  $\text{CdSO}_4$ , содержащий кристаллики твердой соли. В ртуть и амальгаму вводится платина для присоединения элемента в цепь (Рис. 19).

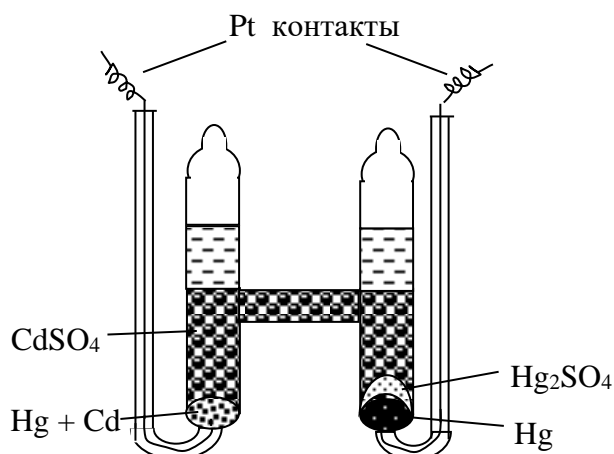


Рис. 19. Схематическое изображение гальванического элемента Вестона.

В современном исполнении для измерения ЭДС используют потенциометры или компараторы, в основе которых использован компенсационный метод.

### **Измерение электродных потенциалов, электроды сравнения.**

#### Классификация электродов.

**Электрод первого рода** – это металлический или неметаллический проводник, опущенный в раствор хорошо растворимой соли соответствующего элемента.

**Электрод второго рода** – это металлический проводник, покрытый слоем труднорастворимой соли того же металла и погруженный в раствор соли, содержащей тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла.

**Газовые электроды** – к ним относятся водородный, кислородный и др. Металлом электрода чаще всего является платина, которая выполняет роль адсорбента газа и катализатора электродной реакции.

**Окислительно–восстановительные электроды** – представляют собой инертные проводники, погруженные в окислительно–восстановительную среду.

Для измерения электродных потенциалов используют метод сравнения со стандартным водородным электродом, однако из-за конструкционной особенности водородного электрода его широкое применение затруднено. Поэтому применяют так называемые **электроды сравнения** – каломельный, хлорсеребряный и др., нормальные потенциалы которых известны и являются постоянными при определенных условиях. Такие электроды калибруют на производстве и в продажу они поступают уже с известным значением электродного потенциала.

### **Электрометрический метод измерения $pH$ . Водородный и хингидронный электроды, использование их для измерения $pH$ .**

Концентрация ионов водорода в растворе является весьма важным показателем, учет которого необходим в самых разнообразных физико-химических, биохимических, геохимических и т.д процессах. Определить  $pH$  раствора можно различными методами, однако электрохимические методы являются самыми удобными и быстрыми. Поскольку потенциал водородного электрода связан простым соотношением с активностью водородных ионов и с водородным показателем среды  $pH$ , то это дает возможность определять активность водородных ионов в растворе и соответственно  $pH$  раствора путем измерения ЭДС соответствующих цепей, содержащих водородный электрод.

Потенциал такого электрода определяется уравнением

$$E = E^0 + 0.058 \lg[H^+]$$

Т.к. стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, то уравнение упрощается:

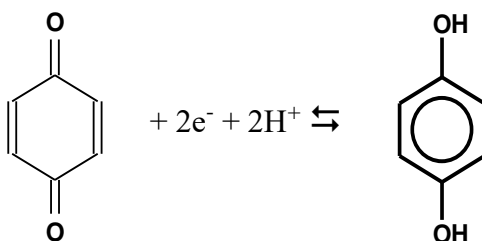
$$E = 0.0581g[H^+]$$

отсюда

$$pH = -\frac{E}{0.058}$$

Водородным электродом можно измерять концентрацию водородных ионов в широком интервале  $pH$ , в сильнокислых и сильнощелочных растворах, что является несомненным преимуществом этого электрода. Однако этот электрод имеет и существенные недостатки: (1) водород необходимо очень тщательно очищать, т.к. многие вещества отравляют электрод (сероводород, кислород и др.); (2) перед каждым измерением необходимо полностью насытить платиновую чернь водородом, что обычно требует много времени; (3) равновесный потенциал устанавливается медленно, особенно в щелочных растворах; (4) электрод нельзя применять в растворах, содержащих сильные окислители или восстановители.

Для измерения  $pH$  растворов наряду с водородным, широко используют хингидронный электрод. Хингидрон – это малорастворимое молекулярное соединение хинона и гидрохинона  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ . В растворе хингидрон расщепляется, образуя обратимую окислительно-восстановительную систему:



Состояние равновесия между окисленной и восстановленной формами зависит от концентрации водородных ионов в растворе.

Насыщенный раствор хингидрона с погруженным в него платиновым электродом называется хингидронным электродом. Потенциал такого электрода определяется уравнением:

$$E_x = E^0_{\text{Окс/Вос}} + 0,0581g[H^+]$$

Стандартный потенциал хингидронного электрода равен 0,704 В.

Отсюда

$$pH = \frac{0.704 - E_x}{0.058}$$

Таким образом, измеряя потенциал хингидронного электрода, можно затем легко вычислить  $pH$  раствора.

### Буферные смеси, буферная емкость.

В самом широком смысле слова буферными называются системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при

изменении состава. Буферные растворы могут быть кислотно-основными – поддерживают постоянное значение  $pH$  при введении кислот или оснований; окислительно-восстановительными – сохраняют постоянными потенциал системы при введении окислителей или восстановителей.

Буферные растворы представляют собой сопряженную пару; в частности кислотно-основные – сопряженную кислотно-основную пару. Растворы слабых кислот или оснований в присутствии их солей проявляют буферное действие.  $pH$  таких растворов мало изменяется при разбавлении и добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Для вычисления концентрации ионов водорода в буферных растворах применимы следующие уравнения:

- для раствора слабой кислоты с ее солью  $pH = pK_a + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$

- для раствора слабого основания с его солью  $pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{BOH}}{C_{B^+}}$

- для раствора средней и кислой соли двухосновной кислоты  $pH = pK_{a_2} + \lg \frac{C_{A^{2-}}}{C_{HA^-}}$

- для растворов кислых солей трехосновной кислоты  $pH = pK_{a_2} + \lg \frac{C_{HA^{2-}}}{C_{H_2A^-}}$

Очевидно, что добавлять сильную кислоту или основание к буферному раствору и надеяться на несущественное изменение  $pH$  можно лишь в определенных пределах.

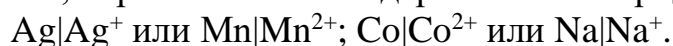
Каждый буферный раствор характеризуется сопротивляемостью к изменениям. Количественно ее выражают буферной емкостью  $\pi$ . Она определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые нужно добавить, чтобы изменить  $pH$  раствора на единицу:

$$\pi = -\frac{dC_{\text{кислоты}}}{dpH} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{dC_{\text{осн}}}{dpH}$$

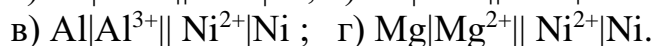
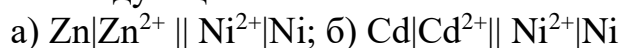
где  $dC$  – прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавший изменение на  $d(pH)$ .

### Задачи

№1. Определите, какой из электродов является катодом в гальваническом элементе, образованном стандартными электродами:



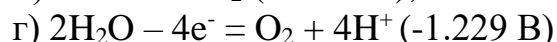
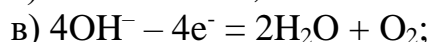
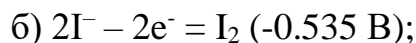
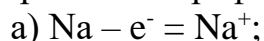
№2. На основании стандартных электродных потенциалов определите, какой из следующих гальванических элементов имеет наибольшую ЭДС:



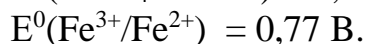
№3. Вычислите электродный потенциал магния погруженного в раствор  $\text{MgSO}_4$  с концентрацией ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , равной 0,01 моль/л.

№4. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов:  $\text{Ti} \mid \text{Ti}^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ni}^{2+} (1 \text{ моль/л}) \mid \text{Ni}$ .

№5. Какой из следующих процессов протекает при электролизе водного раствора  $\text{NaI}$  на графитовом аноде?



№6. С помощью величин стандартных электродных потенциалов определите направление реакции  $\text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+$



### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Объясните причину возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Каково строение двойного электрического слоя?

2. Что такое водородный электрод, его недостатки? Что такое гальванический элемент? Приведите формулу Нернста. Как измеряют стандартный электродный потенциал?

3. В чем заключается компенсационный метод измерения ЭДС?

4. Приведите классификацию электродов. Что такое электроды сравнения? Что такое хингидронный электрод?

5. Дайте определение буферным растворам. Приведите уравнения для расчета буферной емкости.

## ХII ЛЕКЦИЯ

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

#### **Понятие о коллоидных системах. Классификация по размеру, системе, растворимости.**

Представление о коллоидах как об особой группе веществ вошло в науку в середине XIX века. Растворы этих веществ отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии. Коллоидные растворы сильно рассеивают свет, растворенные в них вещества выпадают в осадок даже при добавлении к ним небольших количеств солей, химически не взаимодействующих с растворенным веществом.

Итак, дадим определение. **Коллоидная система** – это микрогетерогенная система, состоящая из двух фаз и более фаз. Одна из фаз называется дисперсионной средой, вторая дисперсной фазой.

Коллоидные системы характеризуются **дисперсностью** – раздробленностью вещества. Вещество в коллоидном состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы или поры не видимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Мерой дисперсности могут служить либо поперечник частиц  $a$ , либо обратная ему величина  $D = 1/a$ . Понятие дисперсности нецелесообразно распространять на гомогенные молекулярные растворы. Понятие дисперсности применимо лишь к крупным частицам или макромолекулам. Типы дисперсных систем в соответствии с классификацией по размерам приведены в таблице 2.

*Таблица*

Типы дисперсных систем по размеру частиц и пор

Дисперсные системы	Размер частиц или пор, см
Грубо дисперсные системы (суспензии, эмульсии)	$10^{-4}$
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела)	$10^{-4} - 10^{-5}$
Высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	$10^{-5} - 10^{-7}$

Таким образом, коллоидные системы состоят из двух (или более) фаз: **дисперсной фазы** (совокупность частиц или пор) и **дисперсионной среды**, т.е. они являются гетерогенными системами. Другими словами, коллоиды – это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

Коллоидные системы также классифицируют по агрегатному состоянию.



## Типы дисперсных систем по агрегатному состоянию

N	Система (дисп. фаза/ дисп. среда)	Название системы	Примеры
1	тв/ж	Золи, суспензии	Природные взвеси, мутная вода
2	ж/ж	Эмульсии	Молоко, смазки
3	г/ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена
4	тв/тв	Твердые коллоидные растворы	Рубин, изумруд
5	ж/тв	Капиллярные системы	Почвы, некоторые минералы (опал, жемчуг)
6	г/тв	Пористые капиллярные системы	Пемза, силикагель, активированный уголь
7	тв/г	Аэрозоли, дымы	Табачный дым
8	ж/г	Аэрозоли, туманы	Облака
9	г/г	Флуктуации плотностей	Атмосфера Земли

Существует еще одна классификация – по межфазному взаимодействию. Различают лиофильные и лиофобные системы.

**Леофильные системы** – системы, где имеет место сильное взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды, приводящее к образованию сольватных оболочек. Типичные лиофильные системы, например, растворы многих поверхностно-активных веществ в воде, термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием.

**Леофобные системы**, например, эмульсия подсолнечного масла в воде, не способны к самопроизвольному диспергированию.

### Получение коллоидных систем.

Существуют два типа методов получения коллоидных систем: методы, основанные на диспергировании и конденсировании.

#### Диспергационные методы:

- 1) Механическое измельчение крупных частиц путем дробления (шаровые, вибрационные, струйные и коллоидные мельницы)
- 2) Ультразвуковое диспергирование
- 3) Электрические методы – распыление металлов в электрической дуге
- 4) Методы искрового разряда
- 5) Химическое диспергирование. Переход в коллоидный раствор свежеполученного осадка. Этот процесс носит название – пептизация.

#### Конденсационные методы:

- 1) Химическая конденсация. В этом методе вещество дисперсной фазы образуется за счет химической реакции, которая приводит к возникновению

некоторого количества малорастворимого осадка. Используются окислительно-восстановительные реакции, гидролиз, ионный обмен.

## 2) Физическая конденсация.

а) конденсация из паров – путем охлаждения вещества, находящегося в паровой фазе.

б) замена растворителя – суть этого метода в том, что к раствору добавляется растворитель, который хорошо растворяет растворитель, но плохо - растворенное вещество. В результате образуется пересыщенный раствор растворенного вещества в новом растворителе.

## Очистка коллоидных систем

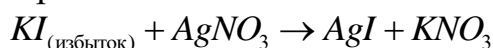
1) **Диализ** – коллоидный раствор отделяют от примесей или от чистой среды при помощи мембраны, проницаемой для молекул и ионов. В качестве материала мембраны используют целлофан, пергамент, керамические фильтры.

2) **Ультрафильтрация** – то же, что и диализ, но при повышенном давлении.

3) **Электродиализ** – то же, что и диализ, но при наложении внешнего электрического поля.

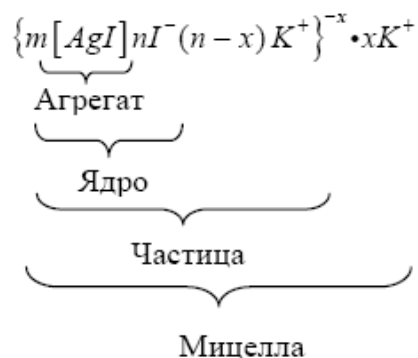
## Строение коллоидной частицы.

Частицы дисперсной фазы в гидрозолях обладают сложной структурой, зависящей от условий получения золя и природы стабилизатора. Например, гидрозоль йодистого серебра:



Согласно **правилу Фаянса-Панета** на поверхности твердой фазы предпочтительнее адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества или образующие с ионами кристаллической решетки труднорастворимые соединения.

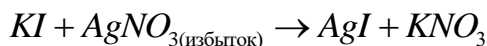
Например:



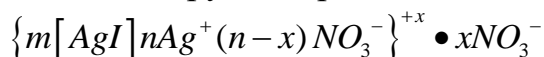
где  $m$  – число молей AgI;

$n$  – число избыточных ионов  $I^-$ , прочно адсорбированных на поверхности агрегата (как правило  $m > n$ ), называемых потенциалобразующими;  $x$  – число ионов, входящих в диффузионный слой;  $(n-x)$  – число противоионов  $K^+$  в

адсорбционном слое. Число таких ионов калия меньше числа адсорбированных ионов иода, вследствие чего коллоидная частица имеет отрицательный заряд. Частица дисперсной фазы вместе с окружающим ее диффузионным слоем называется мицеллой. Мицелла в отличие от коллоидной частицы не имеет заряда. Другой случай:



Коллоидная частица будет иметь другое строение:



### Устойчивость коллоидных систем

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Различают два вида устойчивости коллоидных систем: молекулярно-кинетическую (седиментационную) и термодинамическую (коагуляционную). О молекулярно-кинетической устойчивости говорят, рассматривая коллоидные системы с газовыми или жидкими дисперсионными средами, где частицы дисперсной фазы способны к поступательному (броуновскому) движению.

Коллоидные системы часто обладают высокой кинетической устойчивостью. Нарушение их устойчивости происходит, главным образом, вследствие слипания частиц – случай термодинамически не устойчивых коллоидных систем. Слипшиеся твердые частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования агрегатов носит название **коагуляции**. Коагуляция может наступать при действии различных факторов, таких как длительный диализ, добавление электролитов или неэлектролитов, встряхивание, действие света и т.д. Коллоидные системы, способные долгое время сохранять равномерное распределение частиц по всему объему являются кинетически устойчивыми. В кинетически не устойчивых системах происходит оседание частиц под действием силы тяжести.

Увеличения устойчивости коллоидных систем добиваются добавлением в раствор стабилизаторов. Стабилизаторы адсорбируются на поверхности частиц и препятствуют их слипанию. Наиболее важным случаем коагуляции является коагуляция под действием электролита. **Правило Шульце-Гарди:** коагулирующий ион имеет заряд противоположный заряду коллоидной частицы и, чем больше валентность коагулирующего иона, тем ниже должна быть его концентрация, для того чтобы прошла коагуляция.

### Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определение коллоидным системам. Виды классификации коллоидных систем. Способы получения и очистки коллоидных систем.
2. Правило Фаянса-Панета. Схема строения коллоидной частицы.
3. Какие виды устойчивости коллоидных систем существуют? Что такое коагуляция и седиментация? Сформулируйте правило Шульце-Гарди.

## XIII ЛЕКЦИЯ

### АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Молекулы на границах раздела фаз не полностью окружены другими молекулами того же вида по сравнению с соответствующими молекулами в объеме фаз, поэтому поверхность раздела фаз в межфазном поверхностном слое всегда является источником силового поля. Результат этого явления – некомпенсированность межмолекулярных сил и наличие внутреннего или молекулярного давления. Наличие силового поля на поверхности раздела фаз приводит к появлению значительной избыточной свободной поверхностной энергии. Из основ термодинамики известно, что система находится в устойчивом равновесии при условии, что ее свободная энергия минимальна в данных условиях. Это означает, что в системах с избыточной свободной поверхностной энергией должны самопроизвольно протекать процессы, ведущие к ее снижению. Экспериментально установлено, что изменение избыточной свободной энергии поверхностного слоя может идти двумя путями:

- 1) Система стремится принять такую геометрическую форму, которая имела бы минимальную площадь поверхности при данном объеме. Примером такого поведения является стремление капли жидкости принять форму шара.
- 2) Система стремится вовлечь во взаимодействие с молекулами (атомами) своего поверхностного слоя молекулы (атомы) другого сорта для уменьшения числа некомпенсированных межмолекулярных взаимодействий. Примером такого явления являются все адсорбционные процессы.

#### **Понятия адсорбции, адсорбента, адсорбата. Классификация типов адсорбции. Понятие изотермы адсорбции.**

Адсорбцией называется самопроизвольный процесс увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз. Вещество, концентрируемое на поверхности, называется адсорбатом, а вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом.

Существует два типа адсорбции физическая, вызывается физическими силами, и химическая, вызывается химическими силами.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по

поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 – 120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Следует отметить, что явную границу между физической и химической адсорбции можно провести в редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция.

При постоянной температуре количество адсорбированного вещества зависит только от равновесных давления либо концентрации адсорбата. Уравнение, связывающее эти величины, называется изотермой адсорбции.

### **Теории адсорбции. Количественные способы описания изотерм адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера.**

Единой теории, которая корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не существует. Поэтому для отдельных видов адсорбции на поверхности раздела фаз, например, твердое тело – газ или твердое тело – раствор были предложены отдельные теории адсорбции. Рассмотрим некоторые наиболее распространенные теории.

Теория мономолекулярной адсорбции, которую разработал американский химик Ирвинг Ленгмюр, основывается на следующих положениях.

1) Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.

2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которые, как правило, являются различными дефектами поверхности: выступы, впадины и т.п. Активные центры независимы (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественны.

3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата, в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4) Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего молекула десорбируется, т.е. через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

Изотерма адсорбции Ленгмюра описывается уравнением:

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C + b}$$

где  $\Gamma$  - величина адсорбции адсорбата при его концентрации  $C$ ,  $\Gamma_0$  - максимально возможная величина адсорбции при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата,  $b$  – некоторая константа для данной

пары адсорбент–адсорбат, представляет собой отношение констант скоростей десорбции и адсорбции.

При описании процесса адсорбции газов в уравнении Ленгмюра концентрация может быть заменена величиной парциального давления газа  $P$ :

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{P}{P+b}$$

Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра изображена на Рис. 17.



Рис. 20. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

На практике (особенно при адсорбции паров) встречаются S-образные изотермы адсорбции, форма которых свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.



Рис. 21. S-образная изотерма адсорбции.

Для описания таких изотерм адсорбции Майкл Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, основанную на следующих основных положениях:

- 1) Адсорбция вызвана исключительно физическими силами.
- 2) Поверхность адсорбента однородна, т.е. на ней нет активных центров. Адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
- 3) Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объём, который при адсорбции заполняется

молекулами адсорбата.

4) Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.

5) Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

Следует отметить, что обе рассмотренные теории ограничены в применении. В зависимости от природы адсорбента и адсорбата, от условий адсорбции в одних случаях применима одна, а в других – другая теория адсорбции. Теория Поляни применима только к явлениям чисто физической адсорбции. Теория Ленгмюра охватывает с известными ограничениями явления как физической, так и химической адсорбции.

Делались попытки обобщить представления Ленгмюра и Поляни и описать изотермы различной формы с помощью одного уравнения. В частности, такая обобщенная теория была разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером в 1935-1940 гг. применительно к адсорбции паров. Их теория получила название теории БЭТ по первым буквам имен авторов. Основные положения теории БЭТ следующие.

1) На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров, способных удерживать молекулы адсорбата.

2) Для упрощения взаимодействием соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают. Оба эти допущения соответствуют ленгмюровской адсорбции на однородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул.

3) Каждая молекула первого слоя представляет собой возможный центр для адсорбции и образования второго адсорбционного слоя; каждая молекула второго слоя является возможным центром адсорбции в третьем и т.д.

4) Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях имеют такую же сумму статистических состояний, как в жидком состоянии (в общем отличающуюся от суммы состояний первого слоя).

На основе этих представлений было выведено уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$V_S = \frac{\frac{P}{P_0}}{\left(\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$$

где  $V_S$  - объем адсорбата, связавшегося адсорбентом,  $V_m$  - объем монослоя,  $C$  - константа адсорбции,  $P$  - парциальное давление пара адсорбента в системе,  $P_0$  - давление пара адсорбента над его чистой жидкостью.

При условии  $P \ll P_0$  и  $C \gg 1$  уравнение БЭТ преобразуется в уравнение адсорбции Ленгмюра.

### **Вопросы для самоконтроля:**

1. Объясните причины возникновения адсорбции. Дайте определения понятиям: адсорбция, адсорбент, адсорбат, изотерма адсорбции.
2. В чем заключаются основные положения теории адсорбции Ленгмюра, Поляни и БЭТ?
3. Как выглядят изотермы мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции?
4. При каких условиях изотерма БЭТ примет форму изотермы Ленгмюра?

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. Учебник. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
2. Еремин В. В. Основы физической химии. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1964.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Hammes G. G., Hammes-Schiffer S. Physical chemistry for the biological sciences. John Wiley & Sons, 2015.
2. Писаренко А.П., Поспелова К.А. Курс коллоидной химии. М., 1964.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. М.-Л., 1967.
4. Кузнецов В.А. Физическая химия. М., 1973.