

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

---

Химический институт им. А.М. Бутлерова  
кафедра физической химии

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Для студентов геологического факультета

Казань – 2007

Составители: М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук

Учебно-методическое пособие предназначено для использования студентами геологического факультета Казанского государственного университета при прохождении курса физической и коллоидной химии

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	4
2. Основы термодинамики	6
3. Термодинамическое равновесие	24
4. Растворы	28
5. Фазовые равновесия	36
6. Химическая кинетика и катализ	41
7. Электрохимия	51
8. Коллоидная химия	68

## I ЛЕКЦИЯ

### Введение

Физическая химия – важнейшая по своей прикладной значимости область химии. Когда у вас появляется информация о том, из чего состоят окружающие вас объекты или объекты вашего профессионального интереса, для вас может быть интересным выяснить, что произойдет с этими объектами, с их химическим составом в будущем, какие химические и сопутствующие им физические процессы будут при этом протекать, почему и до какого предела. Поиск ответов на эти вопросы занимается физическая химия.

В отличие от геологии *физическая химия имеет дело с относительно быстрыми процессами*. Время этих процессов ограничивается терпением экспериментатора. Обычно это период от нескольких секунд или даже малых долей секунды до многих суток или нескольких лет.

Физическая химия объединяет в себе элементы физики, химии, термодинамики, электрохимии и квантовой механики. Ее целью является объяснение наблюдаемых макроскопических явлений, используя представления о молекулярной структуре вещества. Физическая химия пытается выяснить, как связаны с превращениями и взаимодействиями молекул тепловые процессы и совершаемая работа в газах, жидкостях и твердых телах. Значительная часть современного материаловедения основывается на законах физической химии. К физической химии относится также изучение скоростей (кинетики) химических реакций, ионной электропроводности и электродных процессов в растворах и расплавах.

Процессы, составляющие предмет физической химии, являются важным элементом любой технологии материального производства вообще и технологий, используемых в геологии и геофизике, в частности. Например, тем, кто занимается нефтедобычей, нужно знать, почему высокое содержание серы ухудшает качество нефти, как и почему эта сера, входящая в состав органических соединений приводит к коррозии металлического геологического оборудования, оборудования трубопроводов. Здесь важно знание **химической термодинамики и химической кинетики**, чтобы оценить возможные последствия **процессов** коррозии и принять меры по их предотвращению. То же требуется для решения задач нефтепереработки и нефтехимии. Другая технологическая физико-химическая проблема – проблема электрохимической коррозии металлического геологического оборудования.

Почти все жидкости, с которыми имеют дело геологи, представляют собой **растворы**. Это и подземные воды, которые представляют собой растворы минеральных солей и ряда газов в воде, а также сама нефть. Свойства растворов (температура замерзания и кипения, состав и давление пара, осмотическое давление) можно описать и предсказать с помощью законов и уравнений физической химии.

Нефть, которая сейчас является основой благосостояния нашей страны, часто содержит значительное количество воды. Чтобы превратить такую нефть в товарный продукт, необходимо эту воду отделить. Вода в нефти, находится в

состоянии не истинного, а **коллоидного раствора** – устойчивой микроэмульсии, образованной микроагрегатами из многих молекул воды и стабилизированной поверхностно-активными веществами. Свойства таких растворов изучает **коллоидная химия**. Она также является частью физической химии.

Знание физической химии помогает успешно решать также и задачи современных высоких технологий: биотехнологии и нанотехнологии.

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

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 приложением законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям. Впервые основные положения химической термодинамики были сформулированы в 1876 году американским физиком и математиком Уиллардом Гиббсом.

### Основные понятия и термины термодинамики

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



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 имеют внутри себя поверхность раздела.

**Фаза** представляет собой совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, физические и химические свойства и поверхность раздела, отделяющую их от других частей системы. Системы из двух и более фаз называются гетерогенными.

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, и **экстенсивные**, величина которых зависит от размеров системы. 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 полный запас энергии системы, она 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. 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.

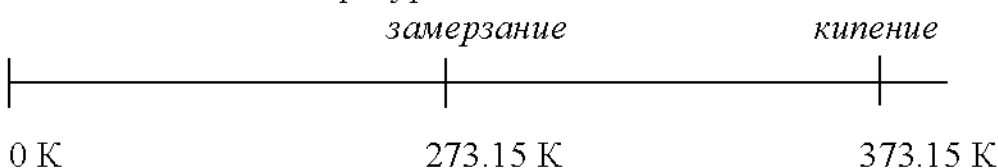
**Теплота** – это форма передачи и количество передаваемой энергии за счет движения частиц (молекул и атомов), которое определяет различие между холодными телами и горячими. Теплота передается за счет излучения, теплопроводности и конвекции.

**Работа** – это форма передачи и количество передаваемой энергии от одной системы к другой в процессах, связанное с изменением макроскопических характеристик системы, например, объема. Работа в термодинамике – более широкое понятие, чем механическая работа, и может быть также, например, электрической работой. Бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в системе. В системе может быть только запас энергии.

**Термодинамическая шкала температур.** Температура – это мера нагретости тел. Известны три наиболее часто используемые шкалы температур: Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ), Фаренгейта (F) и Кельвина (термодинамическая шкала). Температура по Цельсию и температура по Фаренгейту – это эмпирические температуры. Например, в шкале Цельсия за точки отчета приняты две температуры:  $0^{\circ}\text{C}$  – температура, при которой вода замерзает, и  $100^{\circ}\text{C}$  – температура, при которой вода кипит:



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



Принято, что  $1\text{K} \approx 1^\circ\text{C}$ . И все расчеты в физической химии проводятся в абсолютной температуре. Температуры, измеренные по шкале Цельсия и Кельвина, связаны между собой следующим соотношением:  $(T, \text{K}) = (T, ^\circ\text{C}) + 273.15$ .

### **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 в виде полного дифференциала

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

Сами слагаемые  $Q$  и  $A$  по отдельности зависят от пути перехода и могут быть полными дифференциалами только при определенных условиях.

**Знаки теплоты и работы.** 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

$$\delta A = PdV \tag{1}$$

где  $P$  – давление, при котором протекает процесс расширения,  $dV$  – изменение объема идеального газа в результате расширения.

Состояние идеального газа характеризуется уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$P V = n R T$$

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,  $P = const$*

Интегрирование выражения (1) 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,  $T = const$*

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 (1) дает

$$A = RT \ln(P_1/P_2)$$

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.

## ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия изучает 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 тепловой 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 системы – зависит от температуры.

3. Химическая реакция должна протекать до конца и необратимо.

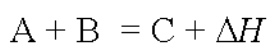
4. Теплота рассчитывается на моль вещества, т.е. необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

5. Состояния вещества должны быть строго описаны. Поэтому тепловые эффекты определяют при нормальных условиях,  $T=25^{\circ}\text{C}$  и  $P=1$  атм, а также используют наиболее устойчивую модификацию вещества.

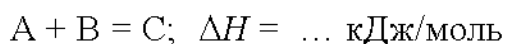
Современная формулировка закона Гесса:

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



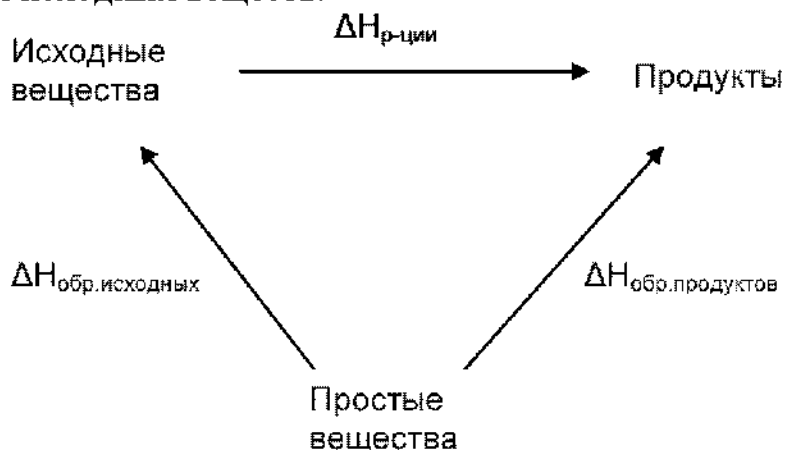
где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – вещества участвующие в химической реакции.

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

## II ЛЕКЦИЯ.

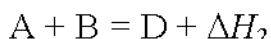
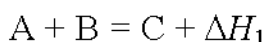
### Следствия закона Гесса и расчет тепловых эффектов реакции

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



$$\Delta H_{\delta-\delta\delta\delta} = \sum \Delta H_{\text{обр. исходных}} - \sum \Delta H_{\text{обр. продуктов}}$$

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

**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 виде дифференциалов:

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

где  $C_v$  – изохорная теплоемкость. **Теплоемкость** – это количество тепла, поглощаемого системой, при повышении температуры на какую-то величину. Легко видеть, что если повышение 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 **молярной** 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

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

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

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

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 может быть рассчитана по формуле  $C_p = a \cdot T^3$ , где  $a$  – константа. В интервале температур от 50 до 100 К, теплоемкость экспоненциально зависит от температуры  $C_p = f(\exp(T))$ . Наиболее часто используются следующие линейные ряды, позволяющие рассчитать теплоемкость при любой температуре:

$$C_p = a_0 + a_1 T^1 + a_2 T^2 + \dots$$

$$C_p = a'_0 + a'_1 T^1 + a'_2 T^2 + \dots$$

Теплоемкость идеального газа:

Для одноатомного

$$C_p = 5/3R$$

$$C_v = 3/2R$$

Для двухатомного

$$C_p = 7/2R$$

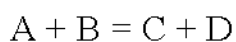
$$C_v = 5/2R$$

Между собой теплоемкости связаны простым отношением – выведите его самостоятельно.

### **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

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

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

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

Эта зависимость позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при температуре отличной от 298К.

После интегрирования по температуре формула Кирхгоффа приобретает вид:

$$\Delta H \Big|_{T_1}^T = \int_{T_1}^T \Delta C_p dT$$

или

$$\Delta H(T) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^T (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots) dT$$

Так как обычно тепловой эффект определяется при 298 К, то

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{T_1}^T (\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots) dT$$

Вириальные коэффициенты зависимости теплоемкости от температуры ( $a_0, a_1, a_2, \dots$ ) приводятся в справочниках.

## **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. Не возможен 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.

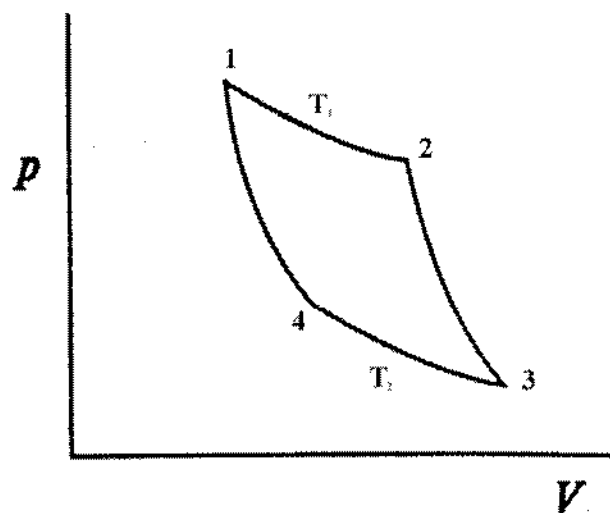
### **Термодинамически обратимые и необратимые процессы.**

**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. Обратимые процессы являются идеальными предельными случаями реальных процессов.

Реальные же процессы как правило необратимы. Т.е. для того чтобы система вернулась в исходное состояние необходимы изменения во внешней среде.

## **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  $T_1$ .

Процесс №	Начальные параметры		Конечные параметры		Расчет теплоты и работы
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	$V_4$	$T_2$	$V_1$	$T_1$	$Q_4 = 0; A_4 = -C_V \Delta T$

В качестве параметра характеризующего тепловую машину Карно используют КПД цикла Карно, показывающего насколько эффективно происходит превращение теплоты в работу.

КПД рассчитывается по формуле:

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

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

КПД также может быть выражено через температуры источника и приемника.

$$\eta_{обр.цикла\_Карно} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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.

Суммарно можно получить обобщенную формулу для КПД тепловой машины Карно

$$\eta_{обр.цикла\_Карно} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta_{обр.цикла\_Карно} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Отсюда получаем

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ или } \frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}$$

**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

$$\frac{\partial q_2}{T_2} = \frac{\partial q_1}{T_1}$$

Для любого произвольного цикла, состоящего из обратимых процессов, согласно теореме Карно

$$\sum \frac{\partial q}{T} = 0$$

В пределе  $\sum \frac{\partial q}{T} = 0$  переходит в интеграл  $\oint \frac{\partial q}{T} = 0$ , взятый по замкнутому циклу.

В математике существует теорема, согласно которой “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

$$dS = \frac{\partial q}{T}$$

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.

Полное выражение носит название неравенства Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{\partial q}{T}$$

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. Если в ходе процесса энтропия возрастает, то такие процессы протекают самопроизвольно. Необходимо еще раз обратить внимание на то, что все выше сказанное относится только к изолированным системам в целом.

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

Обобщенное уравнение I и II закона термодинамики.

$$dS \geq \frac{\partial q}{T}$$

$$TdS \geq \partial q$$

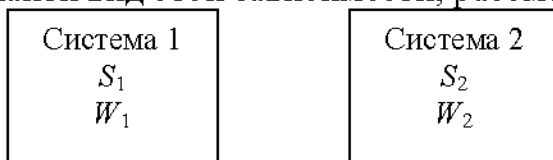
$$TdS \geq dU + pdV$$

### **Энтропия и термодинамическая вероятность системы.**

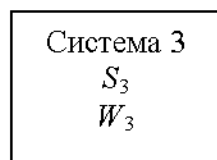
Чем больше энтропия системы, тем более вероятно соответствующее состояние. Людвиг Больцман сформулировал принцип зависимости энтропии системы  $S$  от термодинамической вероятности  $W$ .

$$S = f(W)$$

Что бы найти вид этой зависимости, рассмотрим две термодинамические системы



Приведем эти системы в контакт, получится новая термодинамическая система



$$S_3 = S_1 + S_2$$

в силу аддитивности энтропии.

$$W_3 = W_1 * W_2$$

свойство термодинамической вероятности.

Можно получить только одну функцию, удовлетворяющую таким условиям:

$$S = k \ln W$$

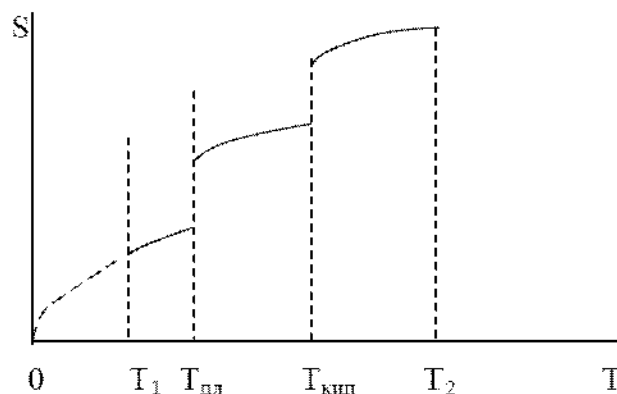
где  $k$  – постоянная величина, называемая постоянной Больцмана.

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.

**Постулат Планка:** 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:



Получим формулу для расчета энтропии процесса нагревания:

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

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 веществ

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

=

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

изменение энтропии может быть рассчитано. Энтропия образовавшейся смеси будет рассчитываться по формуле

$$\Delta S_{\text{смеси}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

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

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

**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. Запишем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$TdS \geq dU + pdV$$

или

$$dU \leq TdS - pdV$$

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

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

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

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

$$dF \leq -pdV - SdT$$

Функция  $F$  носит название энергии Гельмгольца или изохорно-изотермического потенциала.

Условием обратимости 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.

$$TdS \geq dU + pdV$$

или

$$dU \leq TdS - pdV$$

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

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

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

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

$$dG \leq Vdp - SdT$$

Функция  $G$  носит название энергии Гиббса или изобарно-изотермического потенциала.

Условием обратимости 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  $dG = 0$ .

### III ЛЕКЦИЯ

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

##### **Химические равновесия.**

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

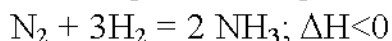
Любая химическая реакция обратима. В момент, когда скорости прямой и обратной реакции уравниваются, говорят о химическом равновесии  $w_1 = w_2$ . Оно может сохраняться сколь угодно долго, пока внешним воздействием не будет нарушено равенство скоростей прямой и обратной реакций. Это означает, что, сколько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

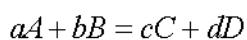
1. Температура. Увеличение температуры смещает равновесие в сторону продуктов реакции в случае эндотермической реакции и в сторону исходных веществ в случае экзотермической реакции. Для данной реакции увеличение температуры сместит равновесие в сторону образования азота и водорода.
2. Давление. Увеличение 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

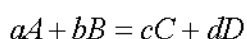
установилось подвижное химическое равновесие. При постоянной температуре равновесие можно охарактеризовать с помощью константы равновесия.



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

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.



$$K_c = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

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  $K_p$ .

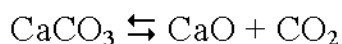
В общем виде можно записать

$$K_p = K_c * RT^v$$

где  $v$  - 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

$$K_p = P_{CO_2}$$

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:

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

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.

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:  $(\sum n_i \ln P_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln P_i)_{\text{нач}}$ . Обозначим эту разность через

$$\ln K_p = (\sum n_i \ln P_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln P_i)_{\text{нач}}$$

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

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

Отсюда

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

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

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

Полученные уравнения называются изотермами химической реакции или уравнениями Вант-Гоффа.

**Химическое средство** – это способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие между собой.

Химическое средство принято характеризовать изменением изобарного или изотермического потенциала.

Влияние температуры на константы химического равновесия принято записывать в виде изобары или изохоры химической реакции.

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

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

## IV 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 взвешями частиц и индивидуальными химическими смесями. 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:

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

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  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_V$ ,  $n_T$  моль и т.д., то мольная доля компонента А будет рассчитана по формуле:

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

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, на 1000 грамм которого приходится один моль 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, в ходе растворения преодолеваются силы ион-ионных взаимодействий.

### **Растворы газов в жидкости. Зависимость растворимости газа от природы газа и растворителя, температуры. 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. Растворимость газов зависит от природы самого газа, от природы растворителя, от температуры.

**Природа газа.** Имеет значение размер молекулы, ее форма и групповой состав. В одном и том же растворителе лучше будут растворяться более компактные молекулы. Лучше растворяются те газы, молекулы которых способны к

межмолекулярным взаимодействиям с молекулами растворителя. Например, кислород лучше, чем азот растворим в воде. Поэтому вода более богата кислородом (34 %), чем воздух (21 %) при 18<sup>0</sup>С. Это имеет огромное значение для живущих в водной среде организмов.

**Природа растворителя.** Способность к межмолекулярным взаимодействиям с молекулами растворяемого соединения. В случае сильных взаимодействий растворимость будет лучше.

**Температура.** Растворимость газов в жидкостях, за небольшим исключением (Н<sub>2</sub> при высоких давлениях в воде), сопровождается выделением тепла. Тогда, согласно принципу Ле-Шателье, при повышении температуры должно происходить смещение равновесия в сторону уменьшения растворимости.

### **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 растворителя и раствора, закон Рауля. Отклонения от закона Рауля и причины, вызывающие их.**

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  $N_0$ :

$$P = P_0 N_0$$

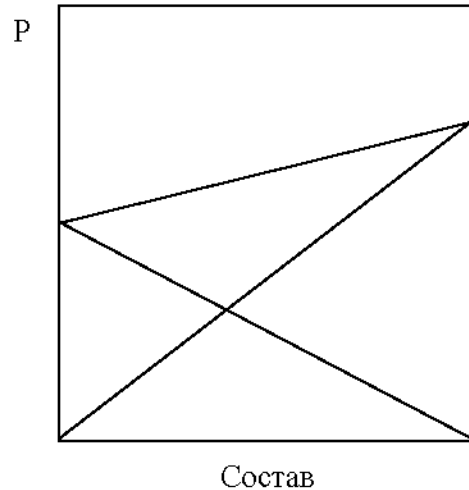
Это уравнение было названо законом Рауля.

Если обозначить через  $N = 1 - N_0$  мольную долю растворенного вещества, то уравнение может быть преобразовано к виду

$$N = \frac{P_0 - P}{P_0}$$

Величина  $\frac{P_0 - P}{P_0}$  называется относительным понижением давления насыщенного пара. Соответственно, предыдущее выражение имеет следующий смысл: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

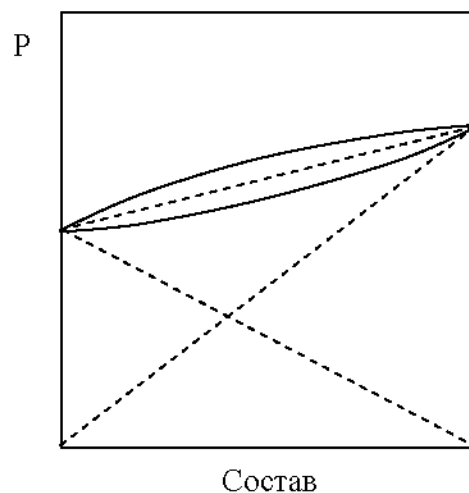
Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются идеальными. Закон Рауля соблюдается тем точнее, чем более разбавлен раствор. По мере повышения концентрации в большинстве растворов возникает отклонение от идеального состояния. Пример диаграмм зависимости парциального давления компонентов и общего давления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



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 положительными отклонениями давления пара, образуются из чистых компонентов большей частью с поглощением теплоты. Растворы, обладающие отрицательными отклонениями давления пара, образуются из чистых компонентов большей частью с выделением теплоты.

Пример положительного и отрицательного отклонения. 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.

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.

$$\Delta T = T - T_k$$

где  $T$  - температура кипения раствора, а  $T_k$  - 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 в моляльностях:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T_k} = \frac{\lambda}{T_k \Delta V}$$

где  $\Delta P = P_0 - P$  и  $\Delta T = T - T_k$ ,  $P_0$  - давление пара над растворителем, кипящим при  $T_k$ ,  $P$  - давление пара над раствором, кипящим при  $T$ ,  $\Delta V = V_{II} - V_{ж}$ .

Если объем жидкости мал по сравнению с объемом пара, то им можно пренебречь. Принимаем, что пар подчиняется закону идеальных газов  $PV = nRT$ . Тогда для одного моль газа можно записать

$$\Delta V = V_{II} = \frac{RT_k}{P}$$

Это дает следующее уравнение:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\lambda}{RT_k^2} \Delta T_k$$

где  $\lambda$  - мольная теплота испарения при температуре кипения  $T_k$

Согласно закону Рауля  $N = \frac{P_0 - P}{P_0}$ ,  $\lambda$  заменим через  $l^* M_0$ , где  $l$  - теплота испарения одного грамма растворителя, а  $M_0$  - молекулярный вес растворителя.

В результате получаем

$$N = \frac{l \cdot M_0}{RT_k^2} \Delta T_k$$

$$N = \frac{mM_0}{1000}$$

$$\Delta T_k = \frac{RT_k^2}{1000l} m$$

или

$$\Delta T_k = E_k m$$

где  $E_k$  – молярное повышение температуры кипения, или эбулиоскопическая постоянная растворителя. Она численно равна повышению температуры кипения в растворе с молярной 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 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

$$\Delta T_3 = K_3 m$$

где  $K_3$  – криоскопическая постоянная растворителя, численно равная понижению температуры замерзания одномолярного раствора.

Метод измерения понижения температуры замерзания растворов как функции их концентрации 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.

### **Определение молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим и эбулиоскопическим методами**

Методы эбулиоскопии и криоскопии применяются для определения молекулярного веса растворенного вещества. Это возможно в связи с тем, что в разбавленных растворах изменение температура замерзания или кипения связано только с концентрацией вещества, но не с его природой. Если известны навески растворенного вещества и растворителя, взятые при приготовлении раствора, то легко может быть вычислена его молярная концентрация. После определения величины понижения температуры замерзания раствора вычисляют молекулярный вес растворенного вещества по формуле:

$$M = \frac{K_3 1000 g}{\Delta T_3 G}$$

где  $g$  – масса растворенного вещества,  $G$  – масса растворителя.

Если в растворе происходит диссоциация растворенного вещества, то определенный методом криоскопии или эбулиоскопии молекулярный вес будет меньше реального. Если имеет место ассоциация (укрупнение молекул) – молекулярный вес будет больше.

## V ЛЕКЦИЯ

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

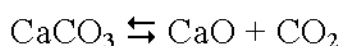
**Основные понятия и определения: гомогенная и гетерогенная системы, фаза, независимый компонент, степень свободы.**

**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 имеет 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.,

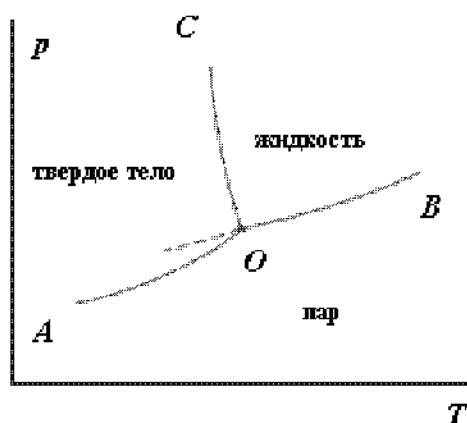
однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные и т.д., безвариантные ( $C = 0$ ), моновариантные ( $C = 1$ ), двухвариантные ( $C = 2$ ) и трехвариантные системы ( $C = 3$ ).

### 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  $P-T$ .



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**.

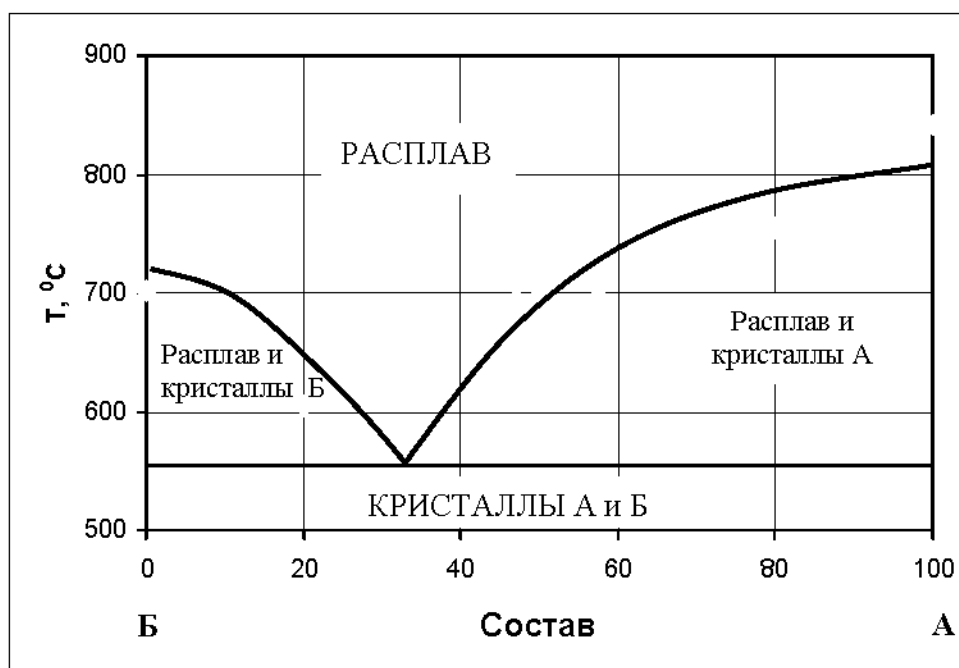


Диаграмма состояния (фазовая диаграмма)

**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 Б 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 Б. В средних областях существуют расплав и соответствующие кристаллы: А в правой части или Б в левой части графика. В точке **эвтектики** (минимум на кривой плавления) существуют кристаллы А, кристаллы Б и эвтектический раствор. Эвтектика – от греч. «легко плавящийся».

VI ЛЕКЦИЯХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

**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, влияния катализаторов 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. Скорость реакции не может быть отрицательной по определению. Данное уравнение позволяет судить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости реакции по некоторому компоненту.

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 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.**

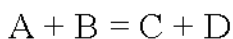
Основной постулат химической кинетики дает зависимость между скоростью химической реакции и концентрациями реагирующих веществ. Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Это можно

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



Кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k * C_A * C_B$$

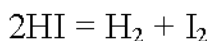
где  $C$  – концентрации соответствующих веществ.

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 практике 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

$aA + bB =$  продукты реакции

связана с концентрациями исходных веществ А и В уравнением:

$$v = k * C_A^a * C_B^b$$

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, свеча в потоке воздуха). Так же существуют реакции, для которых порядок выражается дробным числом.

Порядок реакции лишь в наиболее простых случаях совпадает с молекулярностью. 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

$$v = k * C$$

или

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

После интегрирования получаем

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

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

$$v = k * C_1 * C_2$$

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:

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

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

Тогда

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

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

$$\frac{\text{л}}{\text{моль} * \text{мин}}$$

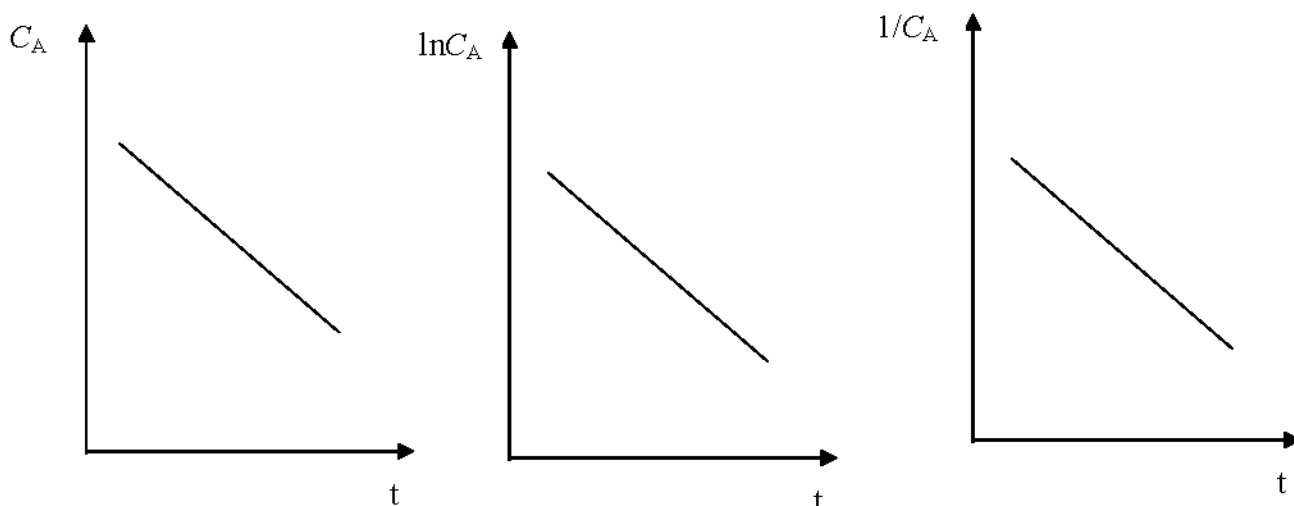
### **Методы определения порядка реакций.**

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:



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.

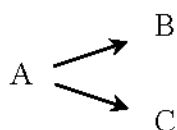
### Понятие о сложных реакциях: параллельные, последовательные и обратимые реакции.

Многие химические реакции протекают более сложным образом по сравнению с теми случаями, которые были рассмотрены. При этом наблюдается кажущееся отклонение от закона действия масс.

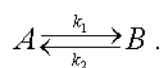
Наиболее часто встречаются последовательные, параллельные, обратимые и цепные реакции.

**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 иницируют 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.

### **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 (Правило Вант-Гоффа):

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

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением С.Аррениуса (1889):

$$\ln k = B - \frac{A}{T}$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $A$  и  $B$  – постоянные, характерные для данной реакции.  $T$  – температура по абсолютной шкале.

Коэффициенты  $A$  и  $B$  могут быть вычислены путем решения системы из двух уравнений типа  $\ln k = B - \frac{A}{T}$  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  $A$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен  $B$ .

**Физический смысл констант уравнения Аррениуса:**

$$A = \frac{E_a}{R}$$

где  $E_a$  – энергия активации.

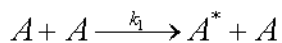
$$B = \ln k_0$$

где  $k_0$  – константа скорости процесса, приводящего к химической реакции. Этот процесс – столкновения между молекулами. Другими словами,  $B$  – это логарифм числа столкновений за 1 секунду в единице объема.

Поясним смысл энергии активации. Это та 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.

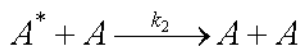
Определенная специфика проявляется при протекании мономолекулярных реакций, в которых акт превращения молекул не обязательно связан со столкновением, а распад каждой молекулы может происходить независимо от других молекул.

В 1922 г. Линдеман предложил следующий механизм мономолекулярных реакций. Чтобы произошел мономолекулярный процесс распада данной молекулы  $A$ , она должна обладать колебательной энергией достаточной для разрыва связей. Эту энергию молекула может накопить в результате соударений, т.е. в процессе активации по схеме:



где  $A^*$  - возбужденная молекула.

Одновременно с процессом активации при столкновениях происходит и дезактивация.



В результате этих двух реакций активации и дезактивации концентрация активных молекул остается примерно постоянной. В результате высокого давления частота столкновений будет резко увеличиваться и активированные молекулы могут дезактивироваться раньше, чем пройдет процесс их распада в продукты реакции.

## VII ЛЕКЦИЯ

### 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.

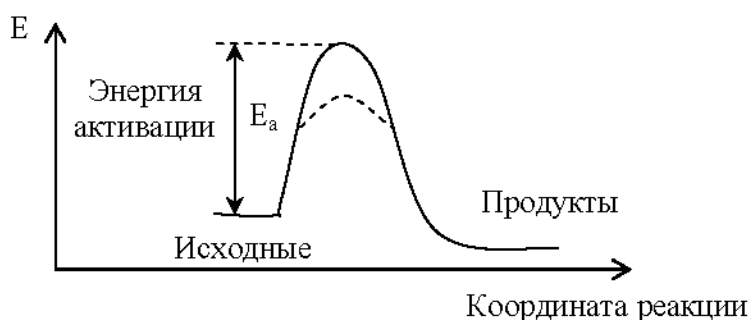
Вещества, тормозящие химическую реакцию, называются отрицательными катализаторами или **ингибиторами**.

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.

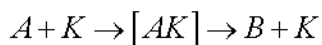
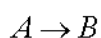
Гетерогенным называется катализ, когда катализатор образует обособленную фазу, например, синтез аммиака на металлическом катализаторе.

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

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



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.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

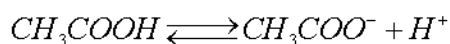
**Электрохимия** – наука о процессах, которые протекают на границе раздела фаз между проводниками электронов, например, металлами или графитом, и ионными проводниками – электролитами, например, водными растворами солей или кислот. Ее начало как самостоятельной области химии было положено шведским ученым 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:



С разбавлением раствора равновесие сдвигается вправо.

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

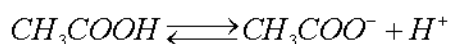
Кроме того, предполагается, что силы взаимодействия между ионами отсутствуют, и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам. Это положение в теории Аррениуса прямо не отражено, но оно лежит в основе всех ее количественных характеристик.

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  $K_d$ :



$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Электролитическая теория Аррениуса не объясняла механизм диссоциации, не давала ответа на вопрос почему такие прочные соединения как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  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  $\text{NaCl}$  - 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.

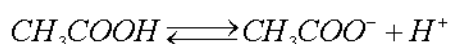
Существует три типа электролитов с точки зрения диссоциации:

**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.



$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

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

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

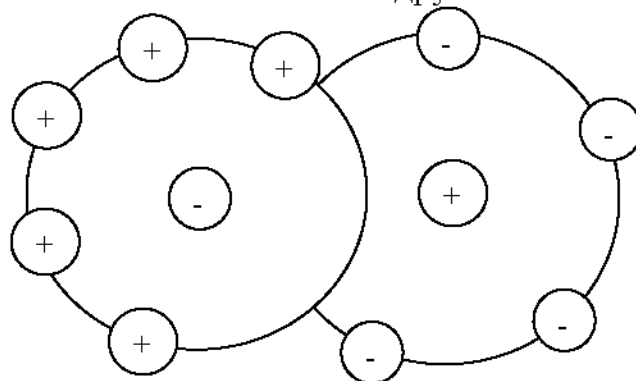
где  $v$  – число ионов, на которые распадается молекула электролита.

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.

## Распределение ионов в растворе электролита, ионная атмосфера.

Согласно электростатической теории Дебая-Хюккеля (1923) противоположно заряженные ионы притягиваются, а одноименно заряженные отталкиваются. В результате в растворе происходит образование так называемой ионной атмосферы. Это шаровая сфера, состоящая из ионов, и, окружающая центральный ион, имеющий противоположный заряд. Соответственно, каждый ион из этой сферы тоже окружен своей ионной атмосферой, состоящей тоже из ионов противоположного знака. Ионные атмосферы различных ионов пересекаются между собой. Тепловое движение ионов в растворе приводит к тому, что они непрерывно обмениваются местами с ионами других ионных атмосфер.



### **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.

## VIII 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.

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

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

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

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 (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  $\lambda_0$  – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении.

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  $\lambda_0$  для 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

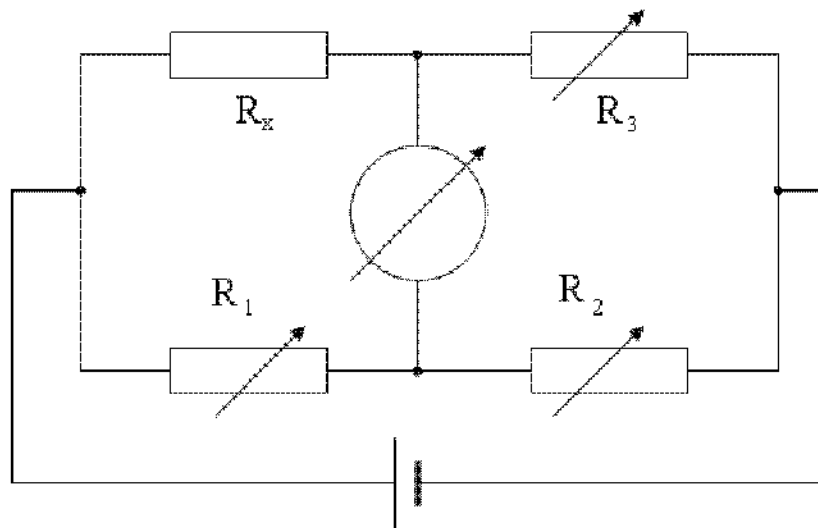
$$\lambda_t = \lambda_{18}(1 + a(t - 18))$$

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 схема имеет вид:



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:

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

или

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

## 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,  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . В получаемом же растворе взамен удаленных ионов будут содержаться другие ионы в эквивалентном количестве. При различии в подвижностях ионов такая замена приводит к изменению электропроводности

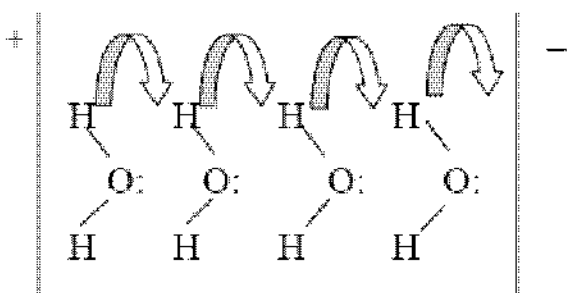
раствора. Это отражается на графике зависимости электропроводности от концентрации добавленного электролита:



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 анода. Считают, что аналогичный эстафетный механизм имеет место и при движении гидроксил-анионов.



### 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:

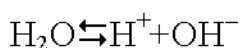
$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

рассчитывается константа диссоциации. Это уравнение называется **законом разбавления Оствальда**. Оно справедливо для слабых электролитов, диссоциирующих с образованием двух ионов. Его можно вывести из выражения

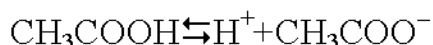
$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \text{ путем подстановки } \alpha = \lambda_v / \lambda_0$$

### Понятие о рН растворов.

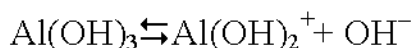
Вода часто рассматривается как неэлектролит. Однако в действительности вода всегда диссоциирует в очень малой степени на ионы по уравнению:



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 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.

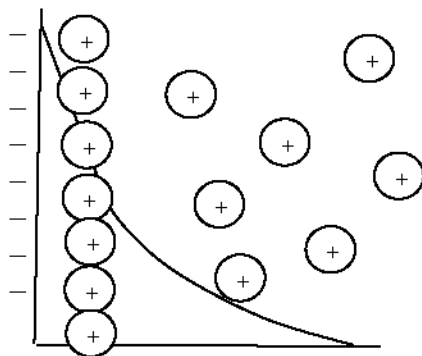
## IX ЛЕКЦИЯ

### 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 неодинаковой способностью различных металлов к выделению ионов в окружающую среду и неодинаковой способностью их 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.



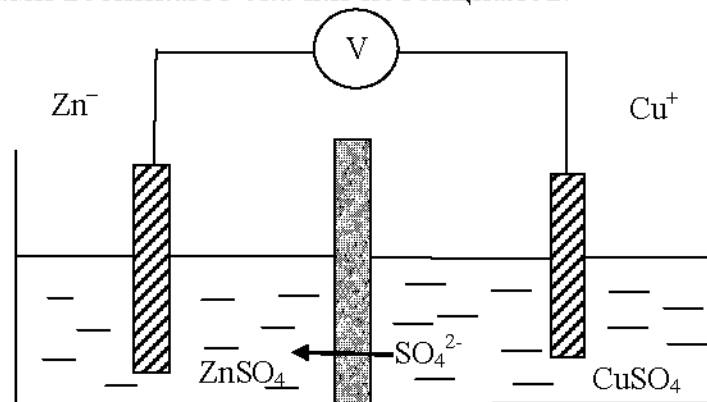
Его строение в современном представлении описывается следующим образом. Большая часть положительных ионов сосредоточена около отрицательно заряженной поверхности металлической пластины. Они образуют плотный слой толщиной  $d$ . В этом слое происходит быстрое падение потенциала при удалении от поверхности электрода. Остальные катионы вследствие теплового движения располагаются 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.

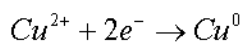
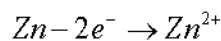
Проблема измерения абсолютного значения возникающего скачка потенциала на границе электрод – раствор экспериментально не разрешима. Поэтому измеряется разность скачков потенциалов для двух электродов, один из которых принят за нулевой. Международным эталоном сравнения электродных потенциалов является 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 принят за ноль! И все остальные электроды измеряются относительно водородного.

Относительный порядок потенциалов водородного и измеряемого электродов 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.



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

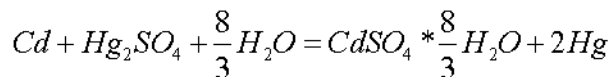
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

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

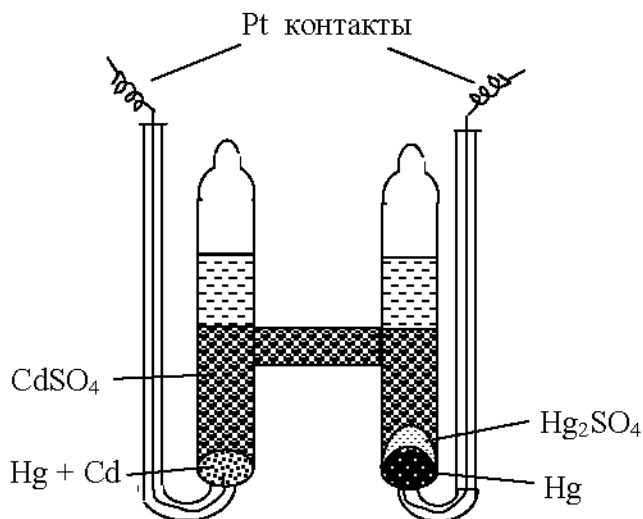
Величину и знак стандартного потенциала определяют по сравнению с потенциалом стандартного водородного потенциала.

### 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  $Hg_2SO_4$ , а отрицательный – из насыщенной кадмиевой амальгамы (12-14% Cd). Электролитом служит насыщенный раствор  $CdSO_4$ , содержащий кристаллики твердой соли. В ртуть и амальгаму вводится платина для присоединения элемента в цепь. Простейшая схема элемента изображена на рисунке:



В современном исполнении для измерения ЭДС используют потенциометры.

## 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. 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

$$E = E^0 + 0.0581 \lg[H^+]$$

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

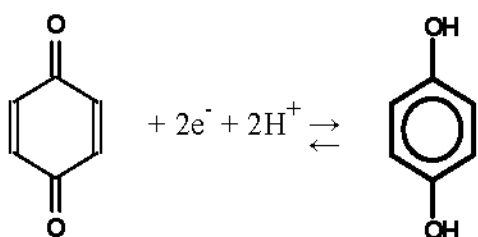
$$E = 0.0581 \lg[H^+]$$

отсюда

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

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:

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

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:

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

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

## Х 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. В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

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)	$10^{-5} - 10^{-7}$

Это классификация по дисперсности.

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.

Всего существуют 9 видов коллоидных систем:

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.

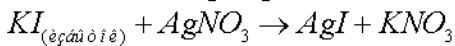
- а) конденсация из паров – путем охлаждения вещества, находящегося в паровой фазе.
- б) замена растворителя – суть этого метода в том, что к раствору добавляется растворитель, который хорошо растворяет растворитель, но плохо – растворенное вещество. В результате образуется пересыщенный раствор растворенного 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.

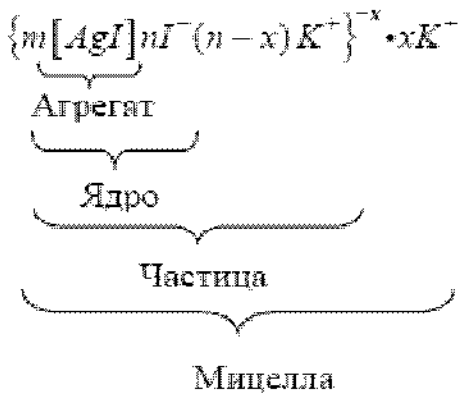
### Строение коллоидной частицы.

Частицы дисперсной фазы в гидрозольх 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:

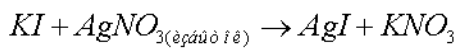


где  $m$  – число молей AgI;

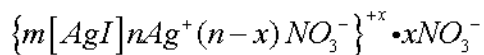
$n$  – число избыточных ионов  $I^-$ , прочно адсорбированных на поверхности агрегата (как правило  $m > n$ ), называемых потенциалобразующими;  $x$  – число ионов, входящих в диффузионный слой;  $(n-x)$  – число противоионов  $K^+$  в адсорбционном слое. Число таких ионов калия меньше числа адсорбированных 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 и термодинамическую. 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.

### Области применения.

Коллоидные системы чрезвычайно распространены в природе. Начнем с того, что межзвездная материя состоит, главным образом, из пыли и газов, причем размер пылинок соответствует размеру коллоидных частиц. Кометы, являющиеся газопылевыми облаками, также представляют собой колоссальные коллоидные системы.

Изучение коллоидных систем и процессов имеет большое значение и для метеорологии явлений, при исследовании горных пород в геологии, для технологии нефтедобычи, для сельского хозяйства. Например, облака и туманы представляют собой коллоидные системы типа ж/г, причем очень часто их частицы несут электрический заряд. Дождь, грозные разряды и другие метеорологические

явления должны рассматриваться как явления, связанные с коллоидными процессами. Образование дельт при впадении рек в море также является в значительной мере коллоидным процессом. В пресной воде рек обычно содержится огромное число минеральных частиц с размерами, близкими к коллоидным. Эти частицы обладают электрическим зарядом, как и большинство коллоидных частиц. При впадении рек в море происходит смешивание речной воды с морской, содержащей значительное количество ионов электролитов. В результате происходит коагуляция: слипание и осаждение взвешенных частиц с образованием отмелей. Говоря о сельском хозяйстве, достаточно сказать, что почва является сложнейшей коллоидной системой. От ее структуры во многом зависит урожайность. Устойчивой коллоидной системой является добываемая из скважин нефть, в которой обычно эмульгировано значительное количество воды. Эта система склонна к самопроизвольному образованию в трубопроводах пробок высоковязких микроэмульсий - так называемой «мезофазы», что приводит к авариям. Удаление эмульгированной воды является сложной технологической задачей, требующей применения специальных добавок – деэмульгаторов, понижающих термодинамическую стабильность коллоидной системы нефти. Огромное значение коллоидные системы имеют и в производстве. В металлургии основной задачей является создание требуемой микроструктуры металлов или сплавов путем добавления различных легирующих элементов в расплав и применения специальных процессов: отжиг, закалка и т.д. В керамическом производстве основным сырьем является глиняное тесто, представляющее собой коллоидную систему гидратированных силикатов алюминия. Соответственно качество глины определяется размерами, формой и состоянием поверхности ее частиц. В производстве строительных материалов важным является создание конструкционных материалов, обладающих повышенной прочностью, что определяется технологией подготовки и структурой исходных коллоидных систем. В красильном производстве коллоидные процессы – это окраска волокна, дубление шкур; в лакокрасочной промышленности – производство лаков, красок и пигментов; в производстве синтетических полимеров – резина, это по сути дела коллоидный раствор минеральных наполнителей в вулканизированном каучуке; продукты фармацевтической промышленности – кремы, мази, эмульсии также являются коллоидными системами. В горнодобывающей промышленности – обогащение руды способом флотации – коллоидный процесс. Современные нанотехнологии в значительной степени имеют дело с коллоидными процессами и системами: как при производстве наноразмерных покрытий, так и при изготовлении наночастиц. То же можно сказать и о битехнологии, которая использует наночастицы сшитых ферментов, а также ферменты, иммобилизованные на поверхностях различных сорбентов или микрочастицах твердой дисперсной фазы.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.А. Курс физической химии. М.-Л., 1967.
2. Кузнецов В.А. Физическая химия. М., 1973.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1964.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Симиохин И.А. Физическая химия для геологов. МГУ, 1991.
2. Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М.: Мир. 1981.
3. Писаренко А.П., Поспелова К.А. Курс коллоидной химии. М., 1964.