

24.5я73

M152

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Удмуртский государственный университет  
Кафедра физической и органической химии

**Макарова Л. Л.,  
Овечкина О. А.**

---

**Семинары  
по  
физической химии**

**Учебное пособие**

*для студентов университетов  
специальности 011000 «Химия»*

---

Ижевск 2004.

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Удмуртский государственный университет  
Кафедра физической и органической химии

24.5973  
M158

**Макарова Л. Л.,  
Овечкина О. А.**

---

**Библиотека УАГУ**



**1000067064**

---

# **Семинары по физической химии**

**Учебное пособие**

*для студентов университетов  
специальности 011000 «Химия»*

**2017**

---

Ижевск 2004

УДК 541.1(075)  
М 152

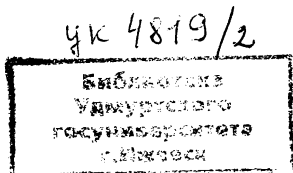
Рецензент: д. х. н., профессор Корнев В. И.

**Макарова Л.Л., Овечкина О. А.**

М 152 Семинары по физической химии: Учебное пособие / УдГУ. Ижевск, 2004. 104 с.

Учебное пособие для подготовки к семинарским занятиям по курсу «Физическая химия» содержит теоретический и практический материал для самостоятельной подготовки студентов к 16-ти семинарским занятиям по основным разделам учебного курса «Физическая химия». В пособии приведены вопросы для самоподготовки, рекомендуемая литература, методические рекомендации, а также упражнения и расчетные задачи по основным законам термодинамики, свойствам растворов, поверхностным явлениям, химической кинетике, электрохимии.

Учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов, будет полезно для студентов других вузов и специальностей, изучающих физическую химию.



УДК 541.1(075)

© Л. Л. Макарова, О. А. Овечкина, 2004  
© Удмуртский университет, 2004

## В качестве предисловия

Ведущей целью высшей школы в настоящее время является дальнейшее повышение уровня подготовки специалистов на основе совершенствования содержания и эффективной организации учебных занятий. Эта цель перед педагогами высшей школы выдвигает две практические задачи – передача студентам определенного объема информации и вооружение их рациональными способами и средствами самостоятельного поиска и добывания знаний. В реализации этих задач большую роль играют семинарские занятия.

Семинарские занятия или семинары являются одной из важнейших форм учебно-воспитательной работы. Семинар предназначен для углубленного изучения дисциплины. На семинаре учащиеся овладевают способностью самостоятельно мыслить, анализировать и обобщать факты, овладевают логическими приемами рассуждений. На семинарских занятиях знания обучаемых перерастают в убеждения, учащиеся овладевают искусством устного и письменного изложения материала и навыками защиты развиваемых научных положений и выводов. Кроме того, введение достаточно большого количества часов для семинарских занятий стимулирует самостоятельную работу студентов и способствует усилению контроля за усвоением теоретического материала.

С XIX века семинарская форма обучения используется в российских университетах, являясь также одной из форм взаимодействия и общения участников обсуждения научных и практических проблем. Способы организации семинара и характер деятельности преподавателя и студентов постоянно меняется, но тем не менее, основополагающие аспекты организации семинарских занятий остаются постоянными.

О.С. Зайцев цель современного семинарского занятия определяет как формирование творческого химического мышления через многостороннее

рассмотрение изучаемого объекта посредством речевой деятельности и предлагает проблемно дискуссионную методику проведения семинаров, основой которой является усвоение общих приемов умственной деятельности или навыков творческого мышления учащихся.

На семинарском занятии упор должен быть сделан на вопросы “зачем?” и “почему?”. Ответ на первый вопрос раскрывает постановку задачи, на второй – объясняет ход и результаты решения. В процессе нахождения ответов на эти вопросы разрешаются многочисленные вопросы типа “что?”, “как?” и др. Иными словами, в науке акцент должен быть сделан не на факты и их эмпирические связи, а на выявление и объяснение их физической сущности.

Лекционный курс физической химии разделяется на ряд глав, включающих достаточно большой и важный материал, причем этот материал имеет в определённой степени характер законченных тем. Когда при чтении курса завершается изложение одного из таких разделов, наиболее рационально приостановить чтение лекций и провести некоторое число семинарских занятий, во время которых осуществляется активное повторение пройденного материала, с помощью соответствующих упражнений материал курса дополняется и активизируется, а также осуществляется контроль усвоения материала данного раздела.

Специфической особенностью семинаров по физической химии является то, что для закрепления или иллюстрации различных закономерностей теоретической химии требуется проводить вычисления. При изучении курсов химии вообще большое значение имеет приобретение навыков решения задач. Однако нельзя, чтобы семинарские занятия преследовали своей целью только научить студентов решать задачи, так как подобная однобокость далеко не способствует творческому усвоению курса.

Представленное учебное пособие является первой частью единого учебно-методического комплекса по подготовке и проведению семинарских занятий по физической химии. Пособие предназначено для самостоятельной

подготовки студентов к семинарским занятиям по основным разделам учебного курса «Физическая химия».

Учебное пособие представляет собой перечень семинарских занятий по основным разделам физической химии. Каждое семинарское занятие содержит вопросы для самостоятельной подготовки, список рекомендуемой по теме семинара литературы (с указанием страниц, которые соответствуют рассматриваемому на семинаре теоретическому материалу, в каждом литературном источнике). Кроме того, каждое семинарское занятие включает краткое методическое введение, в котором приводятся основные математические уравнения и формулы по тематике семинарского занятия, а также методика проведения вычислений физико-химических величин с их использованием. В конце каждого семинарского занятия имеется перечень расчетных задач и упражнений, направленных для закрепления учебного материала. Все представленные в пособии задачи приведены с ответами.

## Памятка

Химику любой специализации мало только знать физико-химические законы, необходимо уметь применять их для решения конкретных практических задач. Решение задач помогает усвоить и глубже понять теоретические положения курса.

Данное методическое пособие призвано облегчить работу студентов по подготовке к семинарским занятиям, повысив одновременно ее эффективность.

Каждый раздел соответствует теме семинарского занятия. Перед семинаром студент должен:

- ✓ *Ответить на вопросы, приводимые в каждом разделе.*
- ✓ *При затруднениях в ответах изучить прилагаемую литературу.*
- ✓ *Прочитать методические рекомендации.*
- ✓ *Решить все задачи по рассматриваемому разделу.*
- ✓ *Проанализировать свою работу, обратив особое внимание на задачи и вопросы, вызвавшие затруднения.*

# Основные законы термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

$$H = U + pV$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

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

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$TdS = dU + pdV$$



## Литература

- I. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии: Учебник для хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк. 1991. 319 с.
- II. Курс физической химии. / Под ред. Герасимова Я.И. М.: «Химия», 1973. Т. I 624 с.
- III. Стромберг А. Г. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 2003. 527 с.
- IV. Макарова Л. Л. Термодинамика химических процессов: Учебное пособие для самост. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Удм. ун-т, 1996. 240 с.
- V. Краткий справочник физико-химических величин. Составители: Л.Л. Макарова, М. В. Рылкина. Ижевск: Удмуртский университет, 1996. 43 с.

## Семинар № 1.

### Первый закон термодинамики

Термодинамика наряду с молекулярно– кинетической теорией лежит в основе изучения физической химии.

Данный семинар посвящен теме «Первый закон термодинамики». Перед семинарским занятием необходимо повторить из школьного курса физики молекулярно–кинетическую теорию газов, следует вспомнить уравнение Менделеева– Клайперона.

Ознакомившись с уравнением первого начала термодинамики и понятиями внутренней энергии, теплоты и работы, необходимо разобраться в изохорном, изобарном, изотермическом, адиабатном процессах, имея в виду, что математические выражения для работы этих процессов позволяют теоретически обосновать многие физико–химические явления: химическое сродство, свойства растворов, химическое равновесие, работу гальванического элемента и др.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 12 – 18.
- II. Стр. 23 – 36.
- III. Стр. 60 – 68, 74 – 76.
- IV. Стр. 25 – 30.



#### Вопросы для подготовки

1. Дайте определения следующим понятиям: внутренняя энергия, работа, теплота. Какова размерность этих величин?
2. Объясните, чем отличаются понятия количество теплоты (теплота) и теплообмен.
3. Что такое функция состояния? Приведите примеры.
4. Сформулируйте первый закон термодинамики, запишите математическое выражение первого закона в интегральном и дифференциальном виде.
5. Какими условиями характеризуются изотермический, изохорический, изобарический и адиабатный процессы. Выведите, пользуясь первым законом термодинамики, математические выражения для

- расчета теплоты ( $Q$ ), изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ), работы ( $A$ ), изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) для всех типов процессов.
- Объясните физический смысл энтальпии. При каких условиях можно говорить об энтальпии как о теплосодержании системы?
  - Что такое теплоемкость вещества и от каких факторов она зависит? Каковы численные значения теплоемкостей ( $C_v$  и  $C_p$ ) для идеального одно-, двух- и трехатомного газов?
  - Объясните физический смысл универсальной газовой постоянной  $R$ . Укажите значения этой величины в различных единицах измерения.



### Методические рекомендации

Семинар по теме «Первый закон термодинамики» посвящен, в основном, решению расчетных задач на нахождение теплоты, работы, изменения внутренней энергии, изменения энтальпии, а также изменения параметров систем при различных процессах. Для успешного решения подобного типа задач необходимо:

1) Научиться определять вид процесса (изотермический, изохорический, изобарический или адиабатный), описываемого в задаче. Для этого нужно при прочтении условия задачи определить, какой из параметров рассматриваемой системы ( $T$ ,  $p$ ,  $V$ ,  $Q$ ) остается постоянным.

2) Правильно выбрать уравнение, по которому Вы будете производить расчет, поэтому необходимо знать основные уравнения для всех процессов.

3) Учитывать количество вещества, которое участвует в рассматриваемом процессе.

Можно выделить три основных способа расчета, которыми можно воспользоваться для вычисления количества вещества:

1. Если в задаче дана масса вещества (или её можно легко вычислить по имеющимся данным), то количество вещества рассчитывается по формуле

$$n = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M},$$

где  $n$  - количество вещества,  $m_{\text{в-ва}}$  - данная масса вещества,  $M$  - молярная масса вещества.

2. Количество вещества можно вычислять по уравнению Менделеева-Клайперона  $pV = nRT$ , тогда количество моль вещества будет равно

$$n = \frac{pV}{RT},$$

где  $p$  - давление в системе, указанное в задаче;  $V$  - объем, занимаемый газом при данных условиях;  $T$  - температура в системе при данных условиях;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

При выполнении вычислений необходимо следить, чтобы размерности величин всегда соответствовали одной системе исчисления.

3. Иногда, количество вещества находят по самому термодинамическому уравнению. Например, при изотермическом процессе количество вещества можно рассчитать, зная уравнение для теплоты процесса

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

тогда количество вещества будет равно

$$n = \frac{Q}{RT} \ln \frac{V_1}{V_2},$$

где  $Q$  - количество теплоты,  $V_1$  и  $V_2$  - начальный и конечный объем системы соответственно.

Перед началом решения задач целесообразно свести все известные из первого закона термодинамики данные для различных процессов в единую систему (таблица 1).

Таблица 1

### Основные формулы для расчета теплоты и работы различных термодинамических процессов

Процесс	Выражение для работы, $A$	Выражение для теплоты, $Q$	Уравнение состояния идеального газа
Изотермический ( $T = const$ )	$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $A = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $Q = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$
Изохорический ( $V = const$ )	$A = 0$	$Q = nC_v(T_2 - T_1)$	$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$
Изобарический ( $p = const$ )	$A = p(V_2 - V_1)$ $A = nR(T_2 - T_1)$	$Q = nC_p(T_2 - T_1)$	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$
Адиабатический ( $Q = const$ ) $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$A = nC_v(T_1 - T_2)$	$Q = \Delta U = -A$ $Q = nC_v(T_2 - T_1)$	$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $T_1 p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

Рассмотрим для примера следующую задачу.

При  $298 \text{ K}$   $1 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$  кислорода сжимается адиабатически от  $8 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Определите конечную температуру, работу процесса сжатия и изменение внутренней энергии.

Предположим, что кислород ведет себя как идеальный двухатомный газ. Тогда состояние идеального газа в адиабатическом процессе описывается уравнением

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (1)$$

Из выражения (1) найдем конечную температуру

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (2)$$

Зная, что  $C_v = \frac{5}{2}R$  для двухатомного идеального газа, найдем

$$C_p = C_v + R = \frac{7}{2}R \text{ и } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{2} \cdot \frac{2}{5} = 1,4 \quad (3)$$

Теперь можно вычислить конечную температуру по (2)

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 298 \left( \frac{8 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,4-1} = 359 \text{ K.}$$

Работу процесса сжатия и внутреннюю энергию найдем по соответствующим уравнениям

$$A = -\Delta U = nC_v(T_1 - T_2)$$

(4)

предварительно посчитав количество вещества кислорода как

$$n = \frac{m_{\text{к-во}}}{M} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{32 \cdot 10^{-3}} = 0,313 \text{ моль,}$$

тогда

$$A = nC_v(T_1 - T_2) = 0,313 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31(298 - 359) = -400,8 \text{ Дж}$$

и

$$\Delta U = -A = 400,8 \text{ Дж.}$$

Ответ:  $T_2 = 359 \text{ K}$ ;  $\Delta U = 400,8 \text{ Дж}$ ;  $A = -400,8 \text{ Дж}$ .

**Задачи для самостоятельного решения**

---

№ 1. Определить количество теплоты необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до 25 °С при постоянном объеме.

(Отв.:  $Q = 37,1$  кДж).

№ 2. Какое количество работы будет совершено 1 кг при повышении температуры на 200 °С при постоянном давлении?

(Отв.:  $A = 37,8$  кДж).

№ 3. При начальных давлении  $1,0133 \cdot 10^5$  Па, объеме  $0,025$  м<sup>3</sup> и постоянной температуре 15 °С воздух расширился до объема  $0,1$  м<sup>3</sup>. Определить работу, совершенную газом.

(Отв.:  $A = 3,72$  кДж).

№ 4. При 17 °С 10 г кислорода сжимается адиабатно от  $0,008$  до  $0,005$  м<sup>3</sup>. Определить конечную температуру, затраченную работу и изменение внутренней энергии.

(Отв.:  $t = 77$  °С;  $A = 389,5$  кДж;  $\Delta U = -389,5$  кДж).

№ 5. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении  $20 \cdot 10^{-3}$  кг этилового спирта при комнатной температуре, если его удельная теплота испарения  $837,38 \cdot 10^3$  Дж/кг (объемом жидкости пренебречь).

(Отв.:  $\Delta U = 15,76$  кДж).

## Семинар № 2.

### Термохимия и закон Гесса

Второе и третье семинарские занятия посвящены рассмотрению основных термохимических закономерностей.

Важнейшим для термохимии является открытый русским ученым Г. И. Гессом закон, представляющий собой одну из формулировок первого закона термодинамики. Особое значение имеет также зависимость теплового эффекта реакции от температуры, которая дается законом Кирхгофа.

Оба эти закона позволяют решать многие практические задачи материаловедения, связанные с вычислениями тепловых эффектов, сопровождающих различные физико-химические процессы; находить теплоты образования соединений по теплотам сгорания веществ, измеренным в калориметрических приборах, теплоты растворения, нейтрализации, энергетическую ценность топлива, определять калорийность пищевых продуктов и т. д.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 29 – 35.
- II. Стр. 54 – 62.
- III. Стр. 69 – 73.
- IV. Стр. 37 – 47.



#### Вопросы для подготовки

1. Что называют тепловым эффектом реакции?
2. Объясните, почему химические и фазовые превращения сопровождаются выделением или поглощением энергии, и почему в одних случаях энергия выделяется, а в других – поглощается.
3. Сформулируйте закон Гесса применительно к тепловому эффекту получения пентахлорида сурьмы  $SbCl_5$ , непосредственно из простых веществ и в две последовательные стадии – образования из простых веществ трихлорида сурьмы  $SbCl_3$  и последующего его окисления хлором.
4. Как изменяется энтальпия в эндотермических и экзотермических процессах?

5. Дайте определение следующим понятиям: стандартная энтальпия (теплота) образования веществ, стандартная энтальпия (теплота) сгорания веществ, интегральная теплота растворения, теплота гидратации, теплота нейтрализации, теплота электролитической диссоциации.
6. Сформулируйте следствия из закона Гесса, запишите их математические выражения.
7. Какие вещества называются экзотермическими, эндотермическими? Подумайте, какие из этих соединений являются более прочными.
8. Как связаны между собой величины  $Q_p$  и  $Q_r$ ?



### Методические рекомендации

Прежде чем приступить к решению задач, необходимо четко уяснить, что значения тепловых эффектов реакций зависят от условий, при которых протекает реакция. Поэтому для сравнения и систематизации тепловых эффектов реакций введено понятие стандартного состояния – это стабильное состояние вещества при температуре  $T = 298$  К и при давлении  $p = 1$  физич. атмосфера. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, обозначают так

$$\Delta H_{298}^{\circ}, S_{298}^{\circ}, \Delta G_{298}^{\circ} \text{ и т.д.}$$

Для выполнения термохимических расчетов пользуются составлением термохимических уравнений, в которых должны быть учтены: агрегатные состояния веществ, температура, условия течения процесса и вид превращения. С этой целью при химических формулах в термохимических уравнениях ставят индексы, указывающие фазовое состояние (г – газообразное, ж – жидкое, тв – твердое, кр – кристаллическое, ам – аморфное) и аллотропное видоизменение простого вещества ( $C_{\text{графит}}$ ,  $C_{\text{алмаз}}$ ,  $S_{\text{ромб}}$  и т.д.).

Обязательным условием при составлении термохимических уравнений является *равенство температур начальных и конечных продуктов*, так как при разных температурах тепловой эффект не остается постоянным.

Существует два способа осуществления расчетов теплового эффекта химической реакции по закону Гесса:

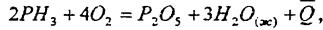
- 1) с помощью энтальпийных диаграмм, которые наглядно отражают ход химических превращений и порядок соответствующих величин;
- 2) по вспомогательным реакциям, то есть для получения уравнения искомой реакции следует мысленно осуществить данный процесс через вспомогательные реакции, проведя их или в прямом, или в обратном направлении и меняя в случае необходимости, стехиометрические коэффициенты. Важно помнить, что с термохимическими уравнениями можно проводить те же математические действия, что



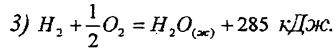
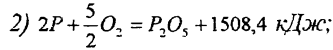
и с обычными алгебраическими выражениями – их можно складывать, вычитать, переносить члены и т.д.

Рассмотрим конкретный пример.

Необходимо определить теплоту сгорания фтористого углерода

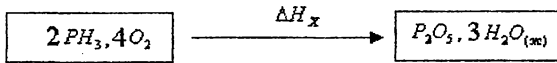


используя следующие термохимические уравнения:

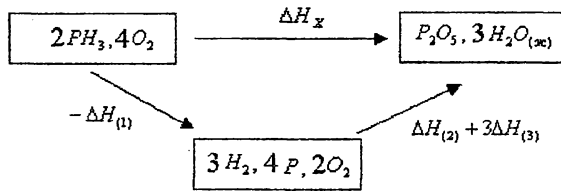


Возможны два способа рассуждений.

1. Составим термохимическую схему данного процесса. По искомому уравнению мы имеем начальные вещества  $PH_3$ ,  $O_2$  и конечные вещества  $P_2O_5$ ,  $H_2O_{(ж)}$ . Обозначим тепловой эффект этой реакции как  $\Delta H_x$ . На термохимической схеме данный процесс будет выглядеть так



Данный процесс можно осуществить и через ряд последовательных стадий, а именно, сначала получить из фосфористого водорода простые вещества  $H_2$  и  $P$ , которые затем сжечь до конечных продуктов  $P_2O_5$ ,  $H_2O_{(ж)}$ . Отразим данный путь на термохимической диаграмме



Таким образом, зная что тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояния, найдем тепловой эффект искомой реакции

$$\Delta H_x = -\Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)} + 3\Delta H_{(3)} = 48,69 + 1508,4 + 3 \cdot 285 = 2412,09 \text{ кДж}.$$

2. Возможно решение этой задачи и методом комбинации уравнений, так искомое уравнение можно получить, если уравнение (3) умножить на 3,

прибавить к нему уравнение (2) и вычесть уравнение (1). Данные манипуляции будут равносильны рассуждениям, приведенным в первом способе.

Независимо от того, какой способ Вы выбрали для решения задачи, важно всегда следить за соответствием между стехиометрическими коэффициентами в уравнениях реакции, а также за тем, к какому количеству вещества относится данный тепловой эффект.

Таким образом, для решения задачи на закон Гесса вы должны осуществить следующую последовательность операций:

- 1) составить уравнение искомой реакции, если оно не приведено в условии задачи;
- 2) определить, каким из следствий закона Гесса или самим законом можно воспользоваться для решения задачи, если необходимо, составить термохимическую схему;
- 3) написать соответствующую формулу для расчета теплового эффекта, учитывая все стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций;
- 4) подставить в формулу все известные или выписанные из справочника данные.



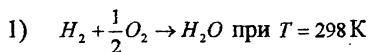
#### Это полезно знать...

При наличии и стандартных теплот образования, и стандартных теплот сгорания для определения тепловых эффектов предпочтительнее пользоваться первыми. Разумеется, это не противоречит закону Гесса. Речь идет лишь о том, что при расчете по теплотам сгорания возможны более грубые ошибки, так как искомая величина является малой разностью больших чисел.

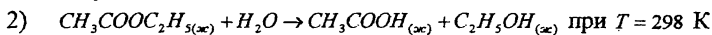


### Задачи для самостоятельного решения

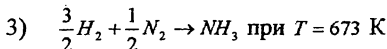
№ 1. Рассчитайте разницу  $Q_p$  и  $Q_V$  в следующих процессах:



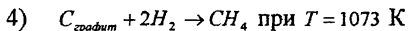
(Отв.:  $Q_p - Q_V = -3,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ );



(Отв.:  $Q_p - Q_V = 0 \text{ Дж/моль}$ );



(Отв.:  $Q_p - Q_V = -5,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ );



(Отв.:  $Q_p - Q_V = -8,9 \cdot 10^3 - 8,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ ).

№ 2. Определить тепловой эффект реакции синтеза акриловой кислоты  $CH \equiv CH + CO + H_2O_{(ж)} \rightarrow CH_2 = CH - COOH_{(ж)}$  при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па и температуре 298 К, а также тепловой эффект реакции при постоянном объёме. (Отв.:  $\Delta H = -212,93 \cdot 10^6$  Дж/кмоль;  $\Delta U = -207,93 \cdot 10^6$  кДж/кмоль).

№ 3. Теплоты образования  $H_2O$  и  $CO_2$  при постоянном давлении и температуре 25 °С соответственно равны 285,838 и 383,513 кДж. Теплота сгорания метана  $CH_4$  при тех же условиях равна 890,313 кДж. Определить теплоту образования  $CH_4$  при постоянном давлении и при постоянном объёме. (Отв.:  $\Delta H = 64,88$  кДж/моль;  $\Delta U = 62,40$  кДж/моль).

№ 4. Тепловой эффект образования  $Fe_2O_3$  из простых веществ при 298К и стандартном давлении равен  $-822,71 \cdot 10^3$  Дж/моль, а  $Al_2O_3$   $-1670,91 \cdot 10^3$  Дж/моль. Найти тепловой эффект реакции восстановления 1кмоль  $Fe_2O_3$  металлическим алюминием. (Отв.:  $\Delta H = -848,20 \cdot 10^3$  Дж/моль).

№ 5. Ниже приведены энтальпии растворения некоторых соединений типа  $nCaO \cdot mB_2O_3$  в 1 н  $HCl$  при 298 К:

Соединение	Энтальпия растворения, ккал/моль
$3CaO \cdot B_2O_3$	-82,423
$2CaO \cdot B_2O_3$	-50,287
$CaO \cdot B_2O_3$	-20,259
$CaO \cdot 2B_2O_3$	-10,080
$CaO$	-46,380
$B_2O_3$	-32,860

Вычислите  $\Delta H$  для реакции  $3CaO + B_2O_3 \rightarrow 3CaO \cdot B_2O_3$ .

(Отв.:  $\Delta H = -89,577$  ккал).

### Семинар № 3.

## Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Для выполнения закона Гесса, необходимо, чтобы начальные и конечные вещества находились при одной температуре.

Все расчеты ранее мы проводили только при температуре  $T = 298\text{K}$ . Но химикам – практикам не достаточно знать значение теплового эффекта реакции при одной температуре, так как чаще всего они имеют дело с реакциями, протекающими не в стандартных условиях, и тепловой эффект реакции не остается постоянным, а изменяется согласно закону Кирхгофа.

Величины тепловых эффектов реакций важны не только для осуществления разнообразных энергетических расчетов, но и для выяснения влияния температуры на смещение равновесия.



#### Это полезно знать...

"Основная цель термохимии - точное вычисление химического равновесия из тепловых эффектов..." - писал Нернст (1906).



### Рекомендуемая литература

- II. Стр. 46 – 50; 68 – 72.
- III. Стр. 76 – 83.
- IV. Стр. 48 – 50.



### Вопросы для подготовки

1. Запишите уравнение зависимости теплоемкости вещества от температуры.
2. Как тепловой эффект реакции зависит от температуры?
3. В каких случаях можно пренебречь зависимостью теплового эффекта от температуры, а в каких – подобное допущение недопустимо?
4. Как можно рассчитать  $\Delta C_p$  реакции по справочным данным?
5. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры с учетом первого, второго и третьего приближений.



Энтальпия вещества меняется с температурой в соответствии с соотношением  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ . Записав это выражение для всех реагентов реакции, получим зависимость теплового эффекта реакции от температуры в целом

$$\sum n_i \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \text{прод.}} - \sum n_i \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \text{исх.}} = \sum n_i (C_p)_{\text{прод.}} - \sum n_i (C_p)_{\text{исх.}}$$

или сокращенно получаем уравнение Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{x.p.}}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p.$$

В ряде случаев возможны некоторые приближения для рассмотрения зависимости теплового эффекта реакции от температуры.

В первом приближении влияние температуры на тепловой эффект химической реакции можно не учитывать, так как частичная или значительная компенсация теплоемкостей реагентов приводит к тому, что  $\Delta C_p$  часто невелико. Это допущение тем точнее, чем меньше интервал температур. Это допущение приводит лишь к небольшой погрешности и в значительном интервале температур, если в данном процессе абсолютное значение изменения числа моль  $\Delta n_{x.p.}$  газообразных реагентов мало.

Для ряда случаев, например, для растворов, допущение того, что тепловой эффект не зависит от температуры, как правило, не состоятельно, так как для них  $\Delta C_p$  по абсолютной величине может быть значительным. Поэтому в соответствии с уравнением Кирхгофа даже сравнительно небольшое изменение температуры (десятки градусов) может привести к существенному изменению теплового эффекта реакции, причем, если по абсолютной величине  $\Delta H$  мало, то не исключена инверсия (замена) знака теплового эффекта. В этом случае справедливо второе приближение, и тепловой эффект реакции вычисляется по уравнению

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

Если принять, что  $\Delta C_p$  не зависит от температуры, то ее можно вынести за знак интеграла, и выражение примет вид

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1),$$

где

$$\Delta C_p = \sum n_i C_{p, \text{прод.}} - \sum n_i C_{p, \text{исход.}}$$

Сложнее обстоит дело, если необходимо учесть влияние температуры на теплоемкости веществ (третье приближение), тогда  $C_p$  и  $\Delta C_p$  будут зависеть от температуры, причем эти зависимости будут выражаться следующими интерполяционными уравнениями:

для органических веществ

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3;$$

для неорганических веществ

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

Изменение теплоемкости в ходе химической реакции находят по уравнению

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}.$$

Каждый из коэффициентов  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$  и  $\Delta c'$  можно рассчитать аналогично  $\Delta C_p$  во втором приближении, то есть

$$\Delta a = \sum n_i a_{i, \text{прод}} - \sum n_i a_{i, \text{исход}} \text{ и т.д.}$$

Уравнения зависимости теплоемкостей от температуры для всех веществ реакции выписываются из справочных таблиц.

При проведении расчетов необходимо учитывать число молей каждого вещества, участвующего в реакции.



### Задачи для самостоятельного решения

**№ 1.** Зависимость истинной молярной теплоемкости от температуры для сульфида серебра в интервале температур от 298 до 452 К можно выразить уравнением  $C_p = 42,3 + 110,46 \cdot 10^{-3} T$  Дж/моль·К. Рассчитайте среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.  
(Отв.:  $C_{cp} = 83,8$  кДж/моль).

**№ 2.** Зависимость молярной теплоемкости фосфата кальция от температуры выражается уравнением  $C_p = 203,3 + 170,1 \cdot 10^{-3} T - 26,11 \cdot 10^5 T^{-2}$  Дж/моль·К в интервале температур от 273 до 1373 К. Найти изменение энтальпии при нагревании этого вещества от 600 до 900 К.  
(Отв.:  $\Delta H = 98$  кДж).

**№ 3.** Определить зависимость теплового эффекта реакции  $2H_{2(g)} + CO_{(g)} = CH_3OH_{(g)}$  от температуры. Вычислить тепловой эффект реакции при 500 К и постоянном давлении.  
(Отв.:  $\Delta H_{500K} = -123,01$  кДж).

№ 4. Мольная теплота испарения метилового спирта при 25 °С составляет 37,4 кДж/моль. Определить теплоту испарения метилового спирта при 50 °С, если мольная теплоемкость жидкого и газообразного метилового спирта соответственно равны 81,6 и 43,9 Дж/моль·град. Считать теплоемкость в интервале температур практически постоянной.

(Отв.:  $\Delta H = 36,5$  кДж/моль).

№ 5. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции  $CaCO_{3(m)} \rightarrow CaO_{(m)} + CO_2$  при 900 °С равна 178,0 кДж/моль. Вывести уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры. Определить количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С.

(Отв.:  $\Delta H = 1758$  кДж).

## Семинар № 4.

### Второе начало термодинамики. Энтропия

Первое начало термодинамики устанавливает количественные соотношения различных форм энергии и позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах. Однако первого начала термодинамики не достаточно для характеристики процессов, так как оно не дает ответа на такие важные для химиков вопросы, как:

- в каком направлении будет в действительности протекать процесс;
- при каком соотношении концентраций реагентов установится равновесие химической реакции;
- как температура и давление влияют на установившееся равновесие и т.д.

Ответы на эти вопросы дает второе начало термодинамики.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 35 – 51.
- II. Стр. 74 – 77, 83 – 91.
- III. Стр. 92 – 100.
- IV. Стр. 78 – 91.



#### Вопросы для подготовки

1. Как вы считаете, в чем состоит фундаментальная важность второго закона термодинамики?
2. Сформулируйте понятие энтропии. От чего зависит энтропия?
3. Как можно предвидеть характер изменения энтропии ( $\Delta S < 0, \Delta S > 0, \Delta S \approx 0$ ) в реакции по ее уравнению и агрегатному состоянию исходных веществ и продуктов?
4. Как можно подробнее объясните физический смысл энтропии.
5. Перечислите все известные вам способы расчета изменения энтропии.
6. Как по изменению энтропии можно судить о направлении самопроизвольного процесса?



7. Какие параметры системы необходимо поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было бы судить о направлении самопроизвольного протекания процесса?



### Методические рекомендации

Как мы выяснили, для характеристики процессов не достаточно первого начала термодинамики. Чтобы определить, возможен или невозможен при данных условиях тот или иной процесс, и до какого предела он может протекать, необходимо воспользоваться вторым началом термодинамики.

Важным инструментом, который появляется в руках химика, становится новая функция состояния системы – энтропия, являющаяся фактором емкости теплоты:

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

Для процессов, происходящих в природе, характерно стремление перейти в состояние с наименьшей энергией и выделить теплоту, то есть понизить энтальпию, или стремление перейти в наиболее вероятное состояние с максимально допустимой в данных условиях степенью беспорядка, то есть повысить энтропию. Это значит, что:

- 1) если в процессе степень беспорядка не изменяется ( $\Delta S = 0$ ), то направление процесса определяется изменением энтальпии, и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии;
- 2) если в процессе не происходит энергетических изменений ( $\Delta H = 0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия, и процесс пойдет самопроизвольно в направлении, при котором степень беспорядка возрастает, то есть в сторону увеличения энтропии.

В реальных химических процессах одновременно изменяется энергетический запас системы и степень ее беспорядка. Поэтому для определения направления самопроизвольного протекания процесса необходимо рассматривать и энергетический ( $\Delta H$ ), и энтропийный ( $T\Delta S$ ) факторы в совокупности.

Из всего выше сказанного можно сделать вывод о том, что помимо вычисления тепловых эффектов реакций важным становится вычисление энтропии для различных процессов. Именно рассмотрению возможных способов вычисления изменения энтропии и посвящено данное семинарское занятие.

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии  $S^\circ$  в стандартном состоянии ( $p = 101325$  Па), сведенными в справочные таблицы. Стандартное значение энтропии при 298 К обозначают  $S_{298}^\circ$ , а для других температур  $S_T^\circ$ .

Изменение энтропии при различных процессах вычисляют по следующим уравнениям:

1. Изменение энтропии при нагревании  $n$  моль любого вещества от температуры  $T_1$  до  $T_2$  при  $p = const$  рассчитывается по формуле:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (1)$$

Если зависимость  $C_p$  от температуры описывается выражением

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots, \text{ то}$$

$$\Delta S = na \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + n \frac{c}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \dots \quad (2)$$

2. Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывают по формуле

$$\Delta S = n \frac{\Delta H_{\phi.n}}{T_{\phi.n}} \quad (3)$$

где  $\Delta H_{\phi.n}$  - теплота фазового перехода одного моля вещества,  $T_{\phi.n}$  - абсолютная температура фазового перехода.

3. Изменение энтропии в ходе реакции при данной температуре определяется уравнением

$$\Delta S = \sum n_i S_{\text{прод}} - \sum n_i S_{\text{исход}} \quad (4)$$

где  $n_i$  - количество моль исходных веществ и продуктов реакции.

4. Изменение энтропии в процессе диффузии при смешении идеальных газов (при  $p = const$  и  $T = const$ ), то есть в изобарно-изотермическом процессе, вычисляют по уравнению

$$\Delta S = R \left( n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2} \right) \quad (5)$$

где  $n_1, n_2$  - число молей первого и второго газа;  $V_1, V_2$  - начальные объемы первого и второго газов;  $V$  - конечный объем смеси газов ( $V = V_1 + V_2$ ).

5. Изменение энтропии можно вычислить по электрохимическим данным по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T} \quad (6)$$

где  $\Delta H$  - тепловой эффект химической реакции;  $F$  - число Фарадея;  $E$  - электродвижущая сила (э.д.с.) электрохимического элемента, в котором протекает реакция;  $z$  - число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции.

6. Всякий сложный процесс можно разбить на обратимые стадии, тогда сумма изменений энтропии этих стадий будет равна изменению энтропии всего сложного процесса:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{1\text{стадия}} + \Delta S_{2\text{стадия}} + \Delta S_{3\text{стадия}} + \dots$$

Рассмотрим подробнее данный прием на решении конкретной задачи.

*Определить изменение энтропии при превращении 2 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 150 °С и давления в 1, 013·10<sup>5</sup> Па, если скрытая удельная теплота парообразования воды равна 2,255 кДж/г, молярная теплоемкость пара при постоянном давлении*

$$C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль·град.}$$

$$C_{p, \text{жидк. вода}} = 75,30 \text{ Дж/моль·град.}$$

*Считать приближенно теплоемкость жидкой воды постоянной.*

Данный процесс можно разбить на три последовательные стадии, изменение энтропии на которых легко посчитать по известным формулам:

- 1) нагревание жидкой воды от 0 до 100 °С,
- 2) переход жидкой воды в пар при 100 °С,
- 3) нагревание водяного пара от 100 до 150 °С.

1. Изменение энтропии в стадии 1 рассчитывается по формуле (1), учитывая, что  $C_p = const$ ,

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{2}{18} \cdot 75,30 \ln \frac{373}{273} = 2,61 \text{ Дж/град.}$$

Обратите внимание, так как в условии задачи приведено молярное значение теплоемкости жидкой воды, то при расчете в уравнение подставляют количество вещества

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2}{18} = 0,11 \text{ моль.}$$

2. Изменение энтропии в стадии 2 определяется по формуле (3), но так как в задаче приведена скрытая удельная теплота парообразования, то есть отнесенная к единице массы, то при расчете в уравнение будем подставлять массу воды

$$\Delta S = m \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_{\phi n}} = 2 \cdot \frac{2,255 \cdot 10^3}{373} = 12,09 \text{ Дж/град.}$$

3. Изменение энтропии в стадии 3 рассчитаем по формуле (2)

$$\Delta S = na \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) = 0,11 \cdot 30,13 \ln \frac{423}{373} + 0,11 \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} (423 - 373) = 0,49 \text{ Дж/град.}$$

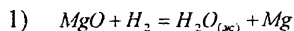
Общий прирост энтропии составит

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{1\text{стадия}} + \Delta S_{2\text{стадия}} + \Delta S_{3\text{стадия}} = 2,61 + 12,09 + 0,49 = 15,19 \text{ Дж/град.}$$

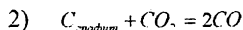


### Задачи для самостоятельного решения

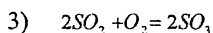
№ 1. Определить стандартное изменение энтропии для следующих реакций:



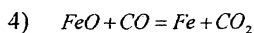
$$(\text{Отв.: } \Delta S_{298}^0 = -55,32 \text{ Дж/град);}$$



$$(\text{Отв.: } \Delta S_{298}^0 = 175,7 \text{ Дж/град);}$$



$$(\text{Отв.: } \Delta S_{298}^0 = -187,8 \text{ Дж/град);}$$



$$(\text{Отв.: } \Delta S_{298}^0 = -17,49 \text{ Дж/град).}$$

№ 2. Вычислить изменение энтропии при нагревании  $10^3$  моль сульфида кадмия от  $-100$  до  $0$  °С, если зависимость мольной теплоемкости от температуры в интервале от  $140$  до  $300$  К определяется уравнением

$$C_p = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

(Отв.:  $\Delta S = 25$  кДж/град).

№ 3. Вычислить изменение энтропии при нагревании  $1$  моль твердого брома от температуры плавления  $-7,32$  до  $100$  °С, если удельная теплота плавления равна  $67,78$  Дж/г, скрытая удельная теплота испарения равна  $188,5$  Дж/г, температура кипения равна  $59$ °С;  $C_{p(\text{ж})} = 75,71$  Дж/моль·град; мольная теплоемкость паров брома

$$C_{p(\text{г})} = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3} T - 1,19 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$$

(Отв.:  $\Delta S = 133,03$  Дж/град).

№ 4. В одном из сосудов емкостью  $0,1 \text{ м}^3$  находится кислород, в другом емкостью  $0,4 \text{ м}^3$  – азот. В обоих сосудах температура  $17$  °С и давление  $1,013 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>. Найти изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Считать оба газа идеальными.

(Отв.:  $\Delta S = 87,32$  кДж/град).

### Семинар № 5.

#### **Характеристические функции. Определение направления самопроизвольного процесса**

К термодинамическим потенциалам относятся внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца.

Как уже отмечалось на предыдущем семинарском занятии для определения направления самопроизвольного процесса в реальных системах необходимо учитывать энергетический и энтропийный факторы в совокупности. На практике это позволяет сделать использование термодинамических потенциалов  $\Delta G$  и  $\Delta F$ .



#### **Рекомендуемая литература**

- I. Стр. 65 – 70.
- II. Стр. 108 – 119.
- III. Стр. 125 – 127.
- IV. Стр. 112 – 116.



#### **Вопросы для подготовки**

1. Сформулируйте понятие свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) и свободной энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала).
2. Каковы условия принципиальной осуществимости процесса, его принципиальной невозможности и состояния равновесия?
3. Как можно вычислить изменение стандартной энергии Гиббса по значениям стандартной энергии Гиббса образования веществ – реагентов и продуктов?
4. Какое термодинамическое выражение связывает  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ?
5. Определите влияние температуры на направление химического процесса, если известны знаки при  $\Delta S$  и  $\Delta H$ .



## Методические рекомендации

Всякое химическое взаимодействие при неизменном  $p$  или  $V$  и постоянной температуре протекает самопроизвольно в направлении уменьшения свободной энергии системы.

Поэтому для определения направления самопроизвольного процесса вводят специальные термодинамические потенциалы:

- 1) если процесс проводится при постоянных давлении и температуре, то направление самопроизвольного процесса определяют по изменению изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  (свободная энергия Гиббса). Все самопроизвольные реакции характеризуются отрицательным значением изменения изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta G < 0;$$

- 2) если процесс проводится в условиях постоянного объема и температуры, то направление самопроизвольного процесса определяют по изменению изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F$  (свободной энергии Гельмгольца). Для самопроизвольных реакций характерно отрицательное значение изменения изохорно-изотермического потенциала:

$$\Delta F < 0.$$

На практике чаще осуществимы процессы, происходящие при постоянных давлении и температуре, характеризующиеся тем, что

$$\Delta G < 0.$$

Можно привести следующие данные о возможности протекания процесса (таблица 2).

Таблица 2

### Определение возможности протекания химического процесса по изменению свободной энергии Гиббса

	Изменение энтальпии $\Delta H$	Изменение энтропии $\Delta S$	Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G$	Возможность протекания процесса
1	$\Delta H < 0$ выделение теплоты	$\Delta S > 0$ увеличение степени беспорядка	$\Delta G < 0$	Реакция возможна всегда при любых температурах
2	$\Delta H > 0$ поглощенные теплоты	$\Delta S < 0$ уменьшение степени беспорядка	$\Delta G > 0$	Реакция невозможна ни при каких условиях
3	Все остальные случаи сочетания $\Delta H$ и $\Delta S$		Знак $\Delta G$ зависит от соотношения членов $\Delta H$ и $T\Delta S$ .	Реакция возможна только, если она сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала

К сказанному следует добавить еще два важных положения и условия самопроизвольности процесса:

1. Процессы, сопровождающиеся ростом изобарного и изохорного потенциалов, проходить самопроизвольно не могут, но они возможны при затрате энергии или работы (например, процессы электролиза, фотосинтеза и т.д.)
2. Заключение о возможности самопроизвольного прохождения процесса ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta F < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) не означает, что в действительности процесс будет протекать. Это связано с тем, что термодинамический подход принимает во внимание только начальное и конечное состояния, не учитывая промежуточные состояния, переход к которым может сопровождаться увеличением изобарного потенциала, и возникающие кинетические преграды.

Для проведения термодинамических расчетов по определению принципиальной возможности процесса необходимо четко представлять все возможные способы вычисления  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta H$ . Отметим, что изменение этих термодинамических функций для любых реакций рассчитывается по закону Гесса аналогично вычислению тепловых эффектов реакций.

Рассмотрим теперь, как можно рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  и изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F$ .

1. Изменение энергии Гиббса при сжатии или расширении, когда температура постоянна, выражается уравнением в интегральной форме для  $n$  моль идеального газа

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

2. Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца для конденсированных систем при умеренных давлениях

$$\Delta G = V_{к.ф.} (p_2 - p_1),$$

где  $V_{к.ф.}$  - объем конденсированной фазы.

3. Изменение свободной энергии Гиббса можно рассчитать по уравнению химической реакции при постоянной температуре

$$\Delta G = \sum n_i \Delta G_{прод} - \sum n_j \Delta G_{исход}.$$

где  $n_i$  - количество моль реагирующих веществ.

4. Изменение свободной энергии Гиббса можно рассчитать, зная  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для химического процесса

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

где  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  - изменение соответствующих функций в стандартных состояниях при температуре  $T$ .

5. Изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции при стандартных условиях связано с константой равновесия данной реакции

$$\Delta G = -RT \ln K_p,$$


где  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $K_p$  - константа равновесия данной реакции.

6. Изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, можно найти по уравнению

$$\Delta G = -zFE,$$

где  $z$  - число электронов, участвующих в процессе,  $F$  - постоянная Фарадея,  $E$  - ЭДС данного гальванического элемента.

Перед семинаром Вы должны ознакомиться со справочными таблицами, обратить внимание на то, значения каких термодинамических потенциалов приводятся в таблицах, и как по ним можно рассчитать все остальные термодинамические функции.



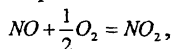
**Это полезно знать...**  
Известный методист-химик О. С. Зайцев предлагает для удобства запоминания связи между основными термодинамическими функциями воспользоваться следующей диаграммой:



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. Возможен ли термодинамический процесс получения анилина из хлорбензола и аммиака по уравнению  $C_6H_5Cl_{(ж)} + NH_{3(г)} \Leftrightarrow C_6H_5NH_{2(ж)} + HCl_{(г)}$ .  
(Отв.:  $\Delta G_{298}^0 = -129,14$  кДж).

№ 2. Вычислите изменение энергии Гиббса для реакции



если известны  $\Delta H_{298}^0 = -57,3$  кДж и  $\Delta S_{298}^0 = -72,9$  кДж/град.

(Отв.:  $\Delta G_{298}^0 = -21,9 \cdot 10^3$  кДж).

№ 3. На рисунке 1 показана зависимость энергии Гиббса образования  $\Delta G_f^0$  ряда оксидов от температуры.

а) Для каких из приведенных оксидов реакция их образования из простых веществ сопровождается увеличением энтропии и как это сказывается на ходе кривых  $\Delta G_f^0 = f(T)$ ?



б) Для каких оксидов реакция образования из простых веществ сопровождается уменьшением энтропии и как это сказывается на ходе кривых зависимости  $\Delta G_f^0 = f(T)$ ?

в) Для каких из указанных реакций повышение температуры благоприятствует их протеканию, а для каких – препятствует?

г) Почему на величину  $\Delta G_f^0$  реакции  $C_{\text{графит}} + O_2 = CO_2$  температура практически не влияет?

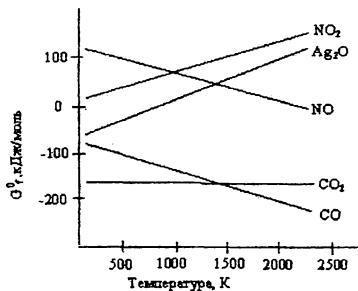


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса образования  $\Delta G_f^0$  некоторых оксидов от температуры

**№ 4.** При 25 °С энтропии ромбической и моноклинической серы соответственно равны 31,88 и 32,55 Дж/г-атом-град, а теплоты образования равны 0,00 и 0,30 кДж/г-атом. Рассчитать  $\Delta G$  и  $\Delta F$  для процесса  $S_{\text{ромбич}} \rightarrow S_{\text{моноклиническая}}$  при 25 °С. Пренебречь приближенно различием плотностей обеих модификаций серы.

Какая из двух модификаций серы является более устойчивой при 25° С? Дайте приближенную оценку температуры перехода, при которой обе модификации серы находятся в равновесии, принимая для  $\Delta S$  и  $\Delta H$  значения при 25 °С.

(Отв.:  $\Delta G = 100,34$  Дж/г-атом).

## Семинар № 6.

### Определение направления химического процесса

Основными термодинамическими критериями определения направления самопроизвольного процесса в реальных системах являются:

- 1) изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  при постоянном давлении и температуре (этот критерий применим в основном для реакций, протекающих в газовой фазе);
- 2) изменение изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F$  при постоянном объеме и температуре (этот критерий применим для реакций, протекающих в растворах).

Данный семинар посвящен различным методам расчета  $\Delta G$  и  $\Delta F$  для определения направления процесса.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 65 – 70.
- II. Стр. 108 – 119.
- III. Стр. 125 – 127.
- IV. Стр. 7 – 19; 26.



#### Вопросы для подготовки

1. Каковы условия самопроизвольного процесса применительно к реальным системам?
2. Запишите уравнение изотермы для произвольной химической реакции, протекающей:
  - а) в газовой фазе;
  - б) в растворе.
3. В чем заключается метод Шварцмана и Темкина для расчета  $\Delta G$  химической реакции?



## Методические рекомендации

По знаку  $\Delta G$  и  $\Delta F$  можно судить о возможности протекания данной реакции. Если согласно расчету  $(\Delta G)_{p,T} < 0$  и  $(\Delta F)_{p,T} < 0$ , то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. Если  $(\Delta G)_{p,T} > 0$  и  $(\Delta F)_{p,T} > 0$ , то данная реакция в прямом направлении протекать самопроизвольно не может. При  $(\Delta G)_{p,T} = 0$  и  $(\Delta F)_{p,T} = 0$  система находится в равновесии.

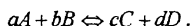
Для химика-технолога важно знать не только направление химического процесса в данных условиях, но и степень его протекания. О степени протекания химического процесса позволяет судить константа равновесия реакции.

Рассмотрим способы определения направления химического процесса и методы расчета константы равновесия.

### Способ 1

#### *Определение направления процесса по уравнению изотермы химической реакции*

Представим в общем виде некоторую химическую реакцию:



Если данная реакция протекает в газовой фазе при постоянном давлении и температуре, то для определения направления процесса вычисляют  $\Delta G$  по уравнению изотермы:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b},$$

где  $\Delta G_T^0$  - изменение изобарно-изотермического потенциала при данной температуре  $T$ ;  $K_p$  - константа равновесия при данной температуре  $T$ , которая вычисляется по уравнению:

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

где  $P_A; P_B; P_C; P_D$  - равновесные парциальные давления реагирующих веществ;  $P'_A; P'_B; P'_C; P'_D$  - произвольные парциальные давления реагирующих веществ.

Если реакция протекает в растворе, то есть при постоянном объеме и температуре, то уравнение изотермы может быть записано так:

$$\Delta F_T = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

где  $\Delta F_T$  - изменение изохорно-изотермического потенциала при данной температуре  $T$ ;  $K_C$  - концентрационная константа равновесия при данной температуре  $T$ , которая определяется по закону действия масс:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

где  $C_A; C_B; C_C; C_D$  - равновесные концентрации реагирующих веществ;  $C'_A; C'_B; C'_C; C'_D$  - любые взятые концентрации реагирующих веществ.

### Способ 2

#### *Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала по справочным данным*

Способ основан на использовании уравнения:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0,$$

где  $T=298$  К;  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  рассчитываются по закону Гесса:

$$\Delta H_{298, \text{г.р.}}^0 = \sum (n_i \Delta H_{f, 298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta H_{f, 298}^0)_{\text{иск.}};$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i S_{298}^0)_{\text{иск.}}$$

причем величины  $\Delta H_{f, 298}^0$  и  $S_{298}^0$  являются справочными.

Зная, что

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p,$$

можно определить значение константы равновесия  $K_p$ .

Строго говоря, этот способ позволяет рассчитывать  $\Delta G$  и  $K_p$  только при температуре 298 К и стандартном давлении 101325 Па. Однако, иногда данный способ применяют для приближенной оценки  $\Delta G_T$ , если не учитывается температурная зависимость теплоемкостей реагирующих веществ.

Для точного вычисления  $\Delta G_T^0$  и  $K_{p(T)}$  процесса при любой температуре применяют более сложные методы расчета.

**Способ 3*****Расчет константы равновесия при различных температурах по уравнениям изобары и изохоры***

Константу равновесия при различных температурах можно рассчитать, используя уравнения

изобары (при постоянном давлении)

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

изохоры (при постоянном объеме)

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Если тепловые эффекты реакций при постоянном давлении  $\Delta H$  и постоянном объеме  $\Delta U$  мало зависят от температуры (этим условием можно пользоваться только в случае узкого температурного интервала), то интегрирование уравнений изобары и изохоры приводят к следующим уравнениям:

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad \text{и} \quad \ln \frac{K_{c(T_2)}}{K_{c(T_1)}} = \frac{\Delta U(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

При больших разностях температур тепловой эффект реакции нельзя считать постоянной величиной, поэтому следует пользоваться уравнениями:

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad \text{и} \quad \ln \frac{K_{c(T_2)}}{K_{c(T_1)}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{RT^2} dT.$$

Температурную зависимость теплового эффекта реакции чаще всего находят с помощью уравнений Кирхгофа.

**Способ 4*****Расчет  $\Delta G_T^0$  и  $K_{p(T)}$  по методу Шварцмана и Темкина***

В методе Шварцмана-Темкина точное значение  $\Delta G_T^0$  при любой заданной температуре  $T$  определяется по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta dM_3 + \Delta c'M_{-2}),$$

где  $\Delta H_{298}^0$  - стандартный тепловой эффект при 298 К, который находят по закону Гесса с использованием табличных термодинамических величин:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \Delta H_{f,298}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta H_{f,298}^0)_{\text{исх}} ;$$


$\Delta S_{298}^0$  - определяется разностью стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S_{298}^0)_{\text{исх}} ;$$

$\Delta a; \Delta b; \Delta c; \Delta d; \Delta c'$  - алгебраические суммы коэффициентов температурного ряда теплоемкостей, который определяется так:

$$\Delta a = \sum n_i a_{\text{прод}} - \sum n_i a_{\text{исход}} \text{ и т.д.}$$

$M_0; M_1; M_2; M_3; M_{-2}$  - коэффициенты, которые не зависят от вида реакции, а зависят только от температуры, приводятся в справочниках.



**Это полезно знать...**  
 Уравнение Шварцмана-Темкина выведено из общей зависимости

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

с учетом влияния температуры на теплоемкости реагирующих веществ и интегрирования в пределах от 298 до заданной температуры

Таким образом, для расчета  $\Delta G_T^0$  по этому методу достаточно знать уравнение реакции и температуру, при которой требуется провести расчет.

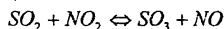
Зная значение  $\Delta G_T^0$  легко вычислить константу равновесия  $K_{p(T)}$  при любой заданной температуре:

$$K_{p(T)} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} .$$



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. При 727 °С для реакции

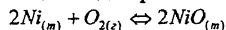


$K_p = 7,6$ . Определить, в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

Варианты	$p_{SO_2}, \text{Н/м}^2$	$p_{NO_2}, \text{Н/м}^2$	$p_{SO_3}, \text{Н/м}^2$	$p_{NO}, \text{Н/м}^2$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$6,078 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$
2	$0,399 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,520 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
3	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$	$10,130 \cdot 10^5$	$6,078 \cdot 10^5$

(Отв.: 1)  $\Delta G = -16,8$  кДж; 2)  $\Delta G = 0$ ; 3)  $\Delta G = 2,28$  кДж).

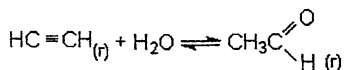
№ 2. Давление диссоциации  $NiO$  при 600 °С  $4 \cdot 10^{-17}$  мм рт. ст. Определить изменение изобарного потенциала для реакции



при этой температуре, если кислород взят под давлением  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ .

(Отв.:  $\Delta G = -321,8$  кДж).

№ 3. Вычислить по уравнению Шварцмана и Темкина константу равновесия  $K_p$  реакции



при 600 К. Необходимые данные найдите в справочнике (V).

(Отв.:  $K_p^{600} = 25,29$ ).

Учение  
о  
растворах

$$C_M = \frac{n(B)}{V_{p-pa}}$$

$$\Delta T_{\text{кун}} = Em$$

$$C_H = \frac{n_{\text{экв}}(B)}{V_{p-pa}}$$

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = Km$$

$$W_B = \frac{m(B)}{m_{p-pa}}$$



## Литература

- I. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии: Учебник для хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк. 1991. 319 с.
- II. Курс физической химии. / Под ред. Герасимова Я.И. М.: «Химия», 1973. Т. I 624 с.
- III. Макарова Л. Л. Термодинамика химических процессов: Учебное пособие для самост. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Удм. ун-т, 1996. 240 с.
- IV. Краткий справочник физико-химических величин. Составители: Л.Л. Макарова, М. В. Рылкина. Ижевск: Удмуртский университет, 1996. 43 с.

### Семинар № 7.

#### **Выражение концентрации растворов. Законы Генри и Рауля для идеальных и реальных растворов**

Д.И. Менделеев писал о растворах: «... В земле и в воде, в растениях и в животных, в технической практике и на заводах постоянно образуются растворы, и они играют важную роль в химических превращениях, всюду происходящих, так как вещества, перешедшие в раствор, представляют наилучшие условия для химических превращений, а именно: подвижность и возможное разъединение. Твердое тело приобретает в растворе подвижность частей, газ теряет упругость, и от того в растворах нередко совершаются такие реакции, какие в отдельном виде не идут». Растворы играют первостепенную роль в организации жизни на Земле. Вероятно, поэтому изучением растворов занимаются многие естественные науки. Рассмотрим учение о растворах, предлагаемое физической химией.



#### **Рекомендуемая литература**

- I. Стр. 83 – 97.
- II. Стр. 148 – 151; 162 – 168; 174 – 176.
- III. Стр. 148 – 151; 162 – 176.



#### **Вопросы для подготовки**

1. Что называют раствором? Какие бывают типы растворов?
2. Чем отличаются идеальные и реальные растворы?
3. В чем заключается суть гидратной теории растворов Д. И. Менделеева?
4. Дайте определение, запишите математическое выражение и укажите единицы измерения для следующих способов выражения концентраций:
  - 1) молярная концентрация;
  - 2) эквивалентная концентрация;
  - 3) массовая доля (процентная концентрация);
  - 4) мольная доля;
  - 5) объемная доля;
  - 6) моляльная концентрация.

5. Запишите математическое выражение закона Генри. Для каких растворов применим этот закон?
6. Сформулируйте и запишите закон Рауля. Объясните, почему даже в неидеальном растворе, если он достаточно разбавлен, давление насыщенного пара подчиняется закону Рауля?
7. Запишите закон Генри-Рауля.
8. Объясните, в чем заключается термодинамический метод определения активности (летучести)?



### Методические рекомендации

**Растворами** называются гомогенные (однородные) системы переменного состава, состоящие как минимум из двух компонентов.

Вещества, составляющие раствор, называются **компонентами раствора**.

**Составляющими раствора** называют частицы, из которых непосредственно состоит раствор.

Для наглядности рассмотрим раствор соли хлорида калия (KCl) в воде (H<sub>2</sub>O). Хлорид калия и вода являются компонентами раствора. Их можно легко выделить из раствора в самостоятельные вещества, например, выпариванием. С другой стороны, соль KCl в водном растворе подвергается электролитической диссоциации:  $KCl \leftrightarrow K^+ + Cl^-$ . И в растворе, кроме молекул воды (H<sub>2</sub>O), будут находиться хлорид-ионы (Cl<sup>-</sup>) и ионы калия (K<sup>+</sup>). Все эти частицы являются составляющими данного раствора.

Раствор всегда имеет растворитель и хотя бы одно растворенное вещество. **Растворителем** называют вещество, содержащееся в растворе в большем объеме, чем остальные. Например, 50 %-ный раствор спирта в воде можно справедливо назвать 50 %-ным раствором воды в спирте.

Количественной характеристикой, отражающей состав раствора, является концентрация.

**Концентрация** – величина, показывающая относительное содержание данного компонента в растворе. В практической деятельности химик сталкивается с различными способами выражения концентраций. Рассмотрим подробнее некоторые из них (таблица 3).

Таблица 3

Способы выражения концентраций растворов

№	Название способа	Обозначение	Что показывает	Математическое выражение	Единицы измерения
1	2	3	4	5	6
1	Молярная концентрация вещества (молярность)	$C_M$	Количество растворенного вещества в объеме раствора	$C_M = \frac{n(B)}{V_{p-pa}}$	моль/л; моль/м <sup>3</sup>

1	2	3	4	5	6
2	Молярная концентрация эквивалентов (нормальность)	$C_{н}$	Количество эквивалентов растворенного вещества в объеме раствора	$C_{н} = \frac{n_{\text{экв}}(B)}{V_{p-p_0}}$	моль-экв/л; моль-экв/м <sup>3</sup>
3	Массовая доля растворенного вещества	$W_i$	Отношение массы растворенного вещества к массе раствора	$W_B = \frac{m(B)}{m_{p-p_0}}$	% или безразмерная величина
4	Молярная доля растворенного вещества	$x_i$	Отношение количества данного вещества к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора	$x_B = \frac{n(B)}{\sum n_i}$	% или безразмерная величина
5	Молярность вещества в растворе	$C_m$	Количество вещества растворенного в 1000 г растворителя	$C_m = \frac{n(B)}{m_{p-лв}} \cdot 1000$	моль/1000г растворителя

В области теории растворов большое значение имеют законы Генри и Рауля.

Закон Генри рассматривает растворимость газов. На растворимость газов в жидкостях влияют многие факторы: природа газа, природа растворителя, присутствие посторонних веществ, температура, давление. Зависимость растворимости газа от давления при неизменной температуре выражается законом Генри, согласно которому в единице объема растворителя при постоянной температуре растворяется одинаковый объем данного газа независимо от давления. Количество растворенного газа в жидкости ( $C_{ж}$ ) пропорционально его давлению над раствором ( $p$ ):

$$C_{ж} = k \cdot p,$$

где  $k$  - коэффициент пропорциональности, характеризующий растворимость, не зависящий от давления, но изменяющийся с температурой.

Закон Рауля говорит о том, что давление пара нелетучего вещества в каком-либо растворителе всегда ниже, чем над чистым растворителем при одной и той же температуре. Согласно закону Рауля, относительное понижение давления пара растворителя над раствором (депрессия раствора) равно мольной доле растворенного вещества ( $x_B$ ):

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_B + n_A} = x_B,$$

где  $p_A^0$  - давление пара над чистым растворителем при данной температуре;  $p_A$  - парциальное давление пара растворителя над раствором при той же температуре;  $n_B$  - число моль растворенного вещества;  $n_A$  - число моль растворителя.

Таким образом, относительное понижение давления пара растворителя над раствором зависит только от концентрации раствора, но не зависит от температуры. Для разбавленных растворов  $n_B$  по сравнению с  $n_A$  мало и поэтому его величиной в знаменателе можно пренебречь. Тогда

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A}.$$

Если объединить законы Генри и Рауля, то получим следующее математическое выражение

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A,$$

где  $x_A$  - мольная доля растворителя.

Законы Генри и Рауля выполняются, строго говоря, только для идеальных растворов. В реальных же системах часто приходится наблюдать некоторое отклонение от идеальности. В этих случаях применяют так называемый метод активности и летучести. Этот метод заключается в том, что в термодинамических расчетах используют не аналитическую концентрацию компонента в растворе и его давление над раствором, а «исправленные» концентрацию (активность  $a$ ) и давление (летучесть  $f$ ), т. е. те, которые он бы имел, если бы система (растворитель - растворенное вещество) была идеальной. Аналитическая концентрация и активность (давление и летучесть) связаны через коэффициент активности  $\gamma$ :

$$a = \gamma \cdot C \quad (f = \gamma \cdot p).$$

В этом случае возможно применение законов Генри и Рауля к реальным растворам:

$$f_A = f_A^0 \cdot x_A;$$

$$\frac{f_A^0 - f_A}{f_A^0} = x_B.$$

Поэтому в дальнейшем понятие идеальных растворов было расширено, и к ним теперь относят все системы, которые подчиняются закону Рауля. При образовании идеального раствора не поглощается и не выделяется теплота ( $\Delta H = 0$ ), и не изменяется объем ( $\Delta V = 0$ ). Образование идеального раствора это процесс самопроизвольный, то есть он должен сопровождаться уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) и возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ).



## Задачи для самостоятельного решения

№ 1. Выразить концентрацию водного раствора через молярность, моляльность, мольные доли и нормальность:

Номер задачи	Растворенное вещество	Заданная концентрация, вес %	Плотность раствора, г/мл	Температура, °С
1	$AgNO_3$	50	1,668	20
2	$Al_2(SO_4)_3$	20	1,226	19
3	$BaCl_2$	10	1,092	20

(Отв.: 1) 4,909 моль/л; 4,909 г-экв/л; 5,9 моль/1000 г; 0,096).  
 2) 0,716 моль/л; 2,15 г-экв/л; 0,73 моль/1000 г; 0,013).  
 3) 0,524 моль/л; 1,048 г-экв/л; 0,536 моль/1000 г; 0,0095.)

№ 2. Выразить концентрацию водного раствора через весовые проценты, молярность, моляльность и нормальность:

Номер задачи	Растворенное вещество	Заданная концентрация, моль/1000 г	Плотность раствора, г/мл	Температура, °С
1	$FeCl_2$	1,97	1,200	18
2	$CuSO_4$	1,37	1,206	20

(Отв.: 1) 20 %; 1,891 моль/л; 3,782 г-экв/л; 0,034).  
 2) 18 %; 1,355 моль/л; 2,714 г-экв/л; 0,024).

№ 3. Для нейтрализации 30 мл 0,1 н. раствора серной кислоты потребовалось 25 мл раствора *КОН*. Сколько граммов *КОН* содержится в 1 л раствора этой щелочи?

(Отв.: 6,72 г.).

## Семинар № 8.

### Равновесные свойства растворов

К равновесным в литературе относят такие свойства растворов, как:

- 1) давление пара компонента (растворителя или растворенного вещества) над раствором;
- 2) понижение температуры замерзания раствора;
- 3) повышение температуры кипения раствора;
- 4) осмотическое давление и др.

Иногда их называют коллигативными свойствами (свойства растворов, зависящие от количества частиц в растворе).

Особо важно то обстоятельство, что эти свойства нашли широкое применение в физико-химических методах исследования и определения физических величин.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 83 – 103.
- III. Стр. 208 – 222.



#### Вопросы для подготовки

1. Что такое эбуллиоскопия? Каков физический смысл эбуллиоскопической постоянной?
2. Что такое криоскопия? Каков физический смысл криоскопической постоянной?
3. Запишите математические выражения для криоскопической и эбуллиоскопической констант. Каковы их единицы измерения?
4. Объясните, в чем заключаются методы определения молекулярной массы веществ по понижению температуры замерзания и по повышению температуры кипения раствора.
5. Дайте определение понятия «осмос». Запишите уравнение для осмотического давления.
6. Для растворов каких веществ вводится изотонический коэффициент Вант-Гоффа, чем это вызвано? Запишите формулу, по которой можно рассчитать изотонический коэффициент для любого электролита.

7. В чем заключается метод определения активности летучего вещества по парциальному давлению его пара?



### Методические рекомендации

Коллигативные свойства зависят от числа частиц в растворе. Причем, можно отметить следующую тенденцию, чем больше частиц растворенного вещества в данном объеме раствора, тем больше проявление того или иного свойства. Особенно это важно при рассмотрении растворов электролитов, молекулы которых подвергаются электролитической диссоциации. Поэтому, для растворов электролитов вводится поправка (учитывающая явление электролитической диссоциации) – *изотонический коэффициент Вант-Гоффа*  $i$ , который определяется так:

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

где  $\alpha$  - степень диссоциации;  $v$  - число частиц, на которые диссоциирует молекула. Для бинарного электролита (распадающегося на два иона) изотонический коэффициент будет равен  $i = 1 + \alpha(2 - 1) = 1 + \alpha$ .

Основные коллигативные свойства растворов отображены в таблице 4.

Таблица 4

### Коллигативные свойства растворов

№	Название свойства	Определение	Уравнение зависимости		Примечание
			Для растворов неэлектролитов	Для растворов электролитов	
1	2	3	4	5	6
1	Эбуллиоскопия	- это повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем	$\Delta T_{\text{кип}} = E m$	$\Delta T_{\text{кип}} = i E m$	$E$ - величина, постоянная для определенного растворителя (эбуллиоскопическая постоянная), определяется по уравнению $E = \frac{T_{\text{кип}}^2 \cdot 0,002}{L_{\text{исп}}}$ , где $T_0$ - нормальная температура кипения чистого растворителя, $L_{\text{исп}}$ - удельная теплота испарения растворителя.
2	Криоскопия	- понижение температуры заморзания растворов по сравнению с температурой заморзания чистого растворителя.	$\Delta T_{\text{зам}} = K m$	$\Delta T_{\text{зам}} = i K m$	$K$ - величина, постоянная для определяемого растворителя (криоскопическая постоянная), определяется по уравнению: $E = \frac{T_{\text{зам}}^2 \cdot 0,002}{L_{\text{пл}}}$ , где $T_{\text{зам}}$ - температура заморзания чистого растворителя, $L_{\text{пл}}$ - удельная теплота плавления растворителя.



1	2	3	4	5	6
3	Осмоз	- самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенного от него полупроницаемой перегородкой.	$\pi = CRT$	$\pi = iCRT$	Представленные уравнения применимы только для сильно разбавленных растворов. Осмотическое давление $\pi$ для идеальных растворов любых концентраций можно рассчитать по уравнениям: $\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln \frac{p}{p_0}$ или $\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln(1 - x_2),$ где $\bar{V}$ - молярный объем растворителя; $p$ и $p_0$ - давления насыщенного пара над раствором и чистым растворителем; $x_2$ - мольная доля растворенного вещества.
4	Давление насыщенного пара над раствором	- относительное понижение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем равно мольной доле растворенного вещества.	$x_2 = \frac{P_i^0 - P_i}{P_i^0}$	$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{P_i^0 - P_i}{P_i^0}$	$P_i^0$ - давление пара над чистым растворителем; $P_i$ - давление пара над раствором; $n_1$ и $n_2$ - количество моль растворителя и растворенного вещества.

Все выше описанные свойства применяются в различных физических и физико-химических методах определения исследования. Рассмотрим некоторые из них.

### I. Определение молекулярной массы веществ по понижению температуры замерзания или по повышению температуры кипения раствора

Молекулярную массу растворенного вещества определяют по формулам:

$$M_2 = \frac{1000Em_2}{m_1\Delta T_{\text{кип}}},$$

$$M_2 = \frac{1000Km_2}{m_1\Delta T_{\text{зам}}},$$

где  $M_2$  - молекулярная масса растворенного вещества;  $m_1$  - масса растворителя;  $m_2$  - масса растворенного вещества;  $E$  - эбуллиоскопическая постоянная;  $K$  - криоскопическая постоянная;  $\Delta T_{\text{кип}}$  - повышение температуры кипения раствора;  $\Delta T_{\text{зам}}$  - понижение температуры замерзания раствора.

## II. Определение активности летучего растворенного вещества по парциальному давлению его пара

Активность растворенного вещества  $a_2$  можно определить по соотношению:

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2'}$$

где  $p_2$  и  $p_2'$  - давление пара над раствором и над чистым растворителем. Зная активность, легко определить коэффициент активности растворенного вещества  $\gamma_2$ :

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}$$

где  $x_2$  - мольная доля растворенного вещества.



### Задачи для самостоятельного решения

**№ 1.** Техническая уксусная кислота замерзает при  $16,4^\circ\text{C}$ . Температура замерзания чистой уксусной кислоты  $16,7^\circ\text{C}$ , ее криоскопическая постоянная равна  $3,9$ . Определить молярную концентрацию примесей в технической уксусной кислоте.

(Отв.:  $C_m = 0,08$  моль/кг).

**№ 2.** Эбуллиоскопическая постоянная для воды  $0,512$ . При какой температуре кипит  $5\%$ -ный раствор тростникового сахара ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) в воде?

(Отв.:  $t_{\text{кип}} = 100,08^\circ\text{C}$ ).

**№ 3.** Давление пара чистого ацетона при  $20^\circ\text{C}$   $230940$  Па. Давление пара раствора камфоры в ацетоне, содержащего  $5$  г камфоры на  $200$  г ацетона при той же температуре, равно  $23\ 940$  Па. Определить молекулярную массу камфоры, растворенной в ацетоне.

(Отв.:  $M = 151$  г/моль).

**№ 4.** Определить температуру кипения 1 н.  $\text{HNO}_3$ . Степень диссоциации  $\text{HNO}_3$  в данном растворе 82%. Плотность раствора принять равной единице.  
(Отв.:  $t_{\text{кип.}} = 101 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**№ 5.** Раствор, содержащий 1,70 г хлорида цинка в 250 г воды, замерзает при  $-0,23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка в этом растворе.  
(Отв.:  $\alpha = 73,65 \%$ ).

**№ 6.** В 10,6 г раствора салициловой кислоты в этиловом спирте содержится 0,401 г салициловой кислоты. Повышение температуры кипения равно  $0,320 \text{ }^\circ\text{C}$ , теплота парообразования этилового спирта равна  $906 \text{ Дж/г}$ . Определить молекулярную массу салициловой кислоты, растворенной в спирте.  
(Отв.:  $M = 131 \text{ г/моль}$ ).

Поверхностные  
явления.  
Адсорбция

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$$

$$\Theta = kC$$

$$\Theta = \frac{kp}{1+kp}$$

$$\Theta = \frac{kp}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + kp - \frac{p}{p_s}\right)}$$

$$\frac{x}{m} = bC^n$$

## Литература

- I. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии: Учебник для хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высш. шк. 1991. 319 с.
- II. Курс физической химии. / Под ред. Герасимова Я.И. М.: «Химия», 1973. Т. I 624 с.
- III. Макарова Л. Л. Термодинамика химических процессов: Учебное пособие для самост. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Удм. ун-т, 1996. 240 с.
- IV. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 567 с.

## **Семинар № 9**

### **Поверхностные явления Адсорбция на однородных и неоднородных поверхностях**

К поверхностным явлениям относятся все эффекты, связанные с различием физических свойств изучаемых систем, зависящих от различного поведения молекул в поверхностном слое и объеме непрерывной фазы. Помимо явлений адсорбции с этими же причинами связано, например, вполне определенная форма огранения кристаллов, изменение термодинамических свойств вещества в зависимости от размера частиц (капель или кристаллов) и многие другие. Изучением данных явлений занимается физика. Химики же больше интересуют адсорбционные явления на поверхности и их влияние на гетерогенные химические процессы.



#### **Рекомендуемая литература**

- I. Стр. 156 – 176.
- II. Стр. 412 – 430.
- III. Стр. 144 – 196.



#### **Вопросы для подготовки**

1. Что называется поверхностными явлениями?
2. Дайте определение понятию «адсорбция». Что подразумевают, когда говорят о положительной и отрицательной адсорбции?
3. Чем отличаются понятия «абсолютная адсорбция» и «гиббсовская адсорбция»?
4. Запишите уравнение Гиббса.
5. В каких условиях применимы изотермы Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина, БЭТ. Приведите математическое выражение для каждой из изотерм.
6. Приведите уравнения всех изотерм к линейному виду (для построения графиков в прямолинейных координатах).
7. Предложите способы определения типа адсорбции.



Под адсорбцией принято понимать изменение концентрации компонента на границе раздела фаз. Очевидно, что скопление вещества (или уменьшение его концентрации по сравнению с объемом раствора) на поверхностной границе будет изменять свойства поверхности. Гиббс нашел уравнение, связывающее поверхностный избыток (или недостаток) вещества с изменением поверхностного натяжения на границе раздела фаз:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$$

или для приближенного расчета

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT} = -\left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}\right) \cdot \frac{C_2}{RT},$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  - поверхностное натяжение растворов соответственно с концентрациями растворенного вещества  $C_1$  и  $C_2$  при температуре  $T$ . Данное уравнение позволяет определять поверхностное изменение вещества в результате адсорбционных явлений, но ничего не говорит о механизме адсорбции и ее закономерностях.

В настоящее время предложено достаточно много механизмов адсорбции. Но сложность состоит в том, что на одном и том же адсорбенте различные вещества в зависимости от их природы будут адсорбироваться по-разному, более того, механизм адсорбции может изменяться при изменении внешних условий. Определение механизмов процессов, применяемых в хозяйственной практике, является первоочередной задачей, так как, только четко представляя механизм процесса, можно судить о степени влияния различных факторов на него и разрабатывать методы управления.

Как показала научная практика, наиболее часто для объяснения механизма адсорбции используют изотермы Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ. Однако, этот факт вовсе не говорит об их идеальной применимости ко всем без исключения процессам. Даже в рамках этих механизмов нередки приближения и значительные допущения.

Кратко анализ основных изотерм приведен в таблице 5.

Краткая характеристика основных изотерм адсорбции

Тип изотермы	Условия применимости	Уравнение изотермы	Линейный вид уравнения адсорбции
1	2	3	4
Изотерма Лэнгмюра	<p>1. Поверхность адсорбента энергетически однородна.</p> <p>2. Число мест на поверхности адсорбента ограничено и строго определено.</p> <p>3. Молекулы адсорбируются на поверхности только на свободных местах.</p> <p>4. Адсорбированные молекулы на поверхности друг с другом не взаимодействуют.</p> <p>5. Процесс адсорбции динамичен, устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией.</p>	<p>*</p> $\Theta = \frac{kp}{1+kp}$ <p>(для адсорбции газов)</p> $\Theta = \frac{kC}{1+kC}$ <p>(для адсорбции из раствора)</p>	$\frac{p}{\Theta} = p + \frac{1}{k}$ $\frac{C}{\Theta} = C + \frac{1}{k}$
Изотерма Фрейндлиха	<p>1. Поверхность адсорбента энергетически экспоненциально неоднородна.</p> <p>2. На поверхности адсорбента происходит образование монослоя адсорбата.</p>	<p>**</p> $\frac{x}{m} = bC^n$	$\lg \frac{x}{m} = \lg b + n \lg C$



1	2	3	4
Изотерма БЭТ	<p>1. Поверхность адсорбента энергетически однородна.</p> <p>2. Происходит многослойная адсорбция.</p> <p>3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют в пределах одного слоя по горизонтали, но взаимодействуют по вертикали к поверхности, с образованием молекулярных комплексов в виде столбцов.</p> <p>4. Адсорбция первого слоя подчиняется изотерме Лэнгмюра, а адсорбция последующих слоев уподобляется процессу конденсации пара.</p>	<p>***</p> $\Theta = \frac{kp}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + kp - \frac{p}{p_s}\right)}$	$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m k} + \frac{(k-1)p}{V_m k p_s}$

Условные обозначения:

\*  $\Theta$  - степень заполнения, которая определяется как  $\Theta = \frac{a}{a_\infty}$ , где  $a$  - количество газа, адсорбированного 1 г адсорбента или 1 см<sup>3</sup> его поверхности;  $a_\infty$  - максимальное количество газа, которое может адсорбировать 1 г адсорбента или 1 см<sup>3</sup> его поверхности при данной температуре;  $p$  - равновесное давление газа;  $k$  - константа адсорбционного равновесия;  $C$  - равновесная концентрация адсорбированного вещества в растворе.

\*\*  $x$  - количество адсорбированного вещества;  $m$  - масса адсорбента;  $k$  и  $n$  - некоторые константы.

\*\*\*  $V$  - объем адсорбированного газа;  $V_m$  - объем адсорбированного газа полностью покрывающего 1 г адсорбента;  $p_s$  - давление насыщенного пара



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. При адсорбции азота на слюде при 90 К были получены следующие данные:

$p$ , мм рт.ст.	2,8	3,4	5,1	6,1	9,5	13,0	23,8	34
$a$ , см <sup>3</sup> /г	11,8	13,5	17,3	19,1	23,0	26,0	30,6	32,7

Определить константы  $b$  и  $\Gamma_{\infty}$  в уравнении адсорбции Ленгмюра графическим методом.

(Отв.:  $a_{\infty} = 38,9$ ;  $b = 6,4$  мм рт. ст.)

№ 2. Пользуясь уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра, вычислить величину адсорбции азота слюдой при температуре 90 К в см<sup>3</sup> (приведенных к условиям 20°C и 760 мм рт.ст.), если давление азота равно 4 дин/см<sup>2</sup>,  $\frac{1}{n} = 0,417$ , константа в уравнении Фрейндлиха  $K = 8,4$ ;  $a_{\infty} = 38,9$  и  $b = 6,41$ .

(Отв.:  $a = 14,96$  см<sup>3</sup> и  $a = 14,95$  см<sup>3</sup>).

№ 3. Определить площадь, занимаемую молекулами азота на 1 см<sup>2</sup>, адсорбированными слюдой при температуре 90 К при насыщении, если  $a_{\infty}$  равна  $2,31 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>, а объем моля жидкого азота равен 35 см<sup>3</sup>.

(Отв.:  $S = 0,21$  см<sup>2</sup>).

№ 4. В работе Дрэйдна и Моррисона приводятся следующие данные по адсорбции азота на рутиле при 75 К:

$p$	$V$
1,17	600,06
14,00	719,54
45,82	821,77
87,53	934,68
127,7	1045,75
164,4	1146,39
204,7	1254,14
239,0	1343,74
275,0	1441,14
310,2	1547,37
341,2	1654,15
368,2	1766,89
393,3	1890,11
413,0	2018,11

429,4	2144,98
443,5	2279,15

Постройте график, соответствующий линейному уравнению БЭТ.

№ 5. При температуре  $t = 22$  °С поверхностное натяжение чистой воды составляет  $\sigma_{H_2O} = 72,2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, а поверхностное натяжение 0,1 М раствора олеиновой кислоты равно  $\sigma_{H_2O} = 62,0 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Приняв, что поверхностный слой представляет собой поверхностную пластину с толщиной  $\delta = 1$  нм, оцените концентрацию примесей в поверхностном слое.

(Отв.:  $\Gamma = 4,26$  моль/л).

# Химическая кинетика

$$g = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}$$

$$n = \frac{\ln \frac{\tau'_{1/2}}{\tau_{1/2}}}{\ln \frac{C_0}{C'_0}} + 1$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

<b>Литература</b>
-------------------

- I. Курс физической химии / Под ред. Герасимова Я.И. М.: «Химия», 1973. Т. II. 624 с.
- II. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учебное пособие для университетов и химико-технологических вузов. М.: Высш. шк., 1976. 375 с.
- III. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
- IV. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978. 214 с.
- V. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. М.: Высш. шк., 1991. 527 с.

## Семинар № 10.

### Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика занимается изучением закономерностей протекания химических реакций во времени. Знание количественных характеристик этих закономерностей позволяет иногда непосредственно определять оптимальные режимы осуществления химического процесса. Важно явно представлять, что только знание механизма реакции позволяет управлять химическим процессом. Механизм реакции можно считать полностью установленным, если известно, из каких элементарных стадий она состоит и каковы величины констант скоростей этих стадий.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 13 – 26.
- II. Стр. 8 – 29.
- IV. Стр. 10 – 37.



#### Вопросы для подготовки

1. Дайте определение скорости химической реакции.
2. Объясните, в чем принципиальное отличие понятий «средняя скорость реакции» и «скорость реакции по данному веществу»?
3. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
4. Сформулируйте и запишите математическое выражение основного постулата химической кинетики. Объясните значение каждой величины, входящей в его состав.
5. Каков физический смысл константы скорости? От каких факторов она зависит? Каковы единицы измерения константы скорости реакции?
6. Что называют общим и частным порядком реакции? Какие численные значения может принимать порядок реакции?
7. Объясните понятие «молекулярность реакции». Чему может быть равна молекулярность элементарной реакции?
8. Докажите, что понятия «молекулярность» и «порядок» не являются тождественными?
9. Приведите классификации химических реакций по молекулярности и порядку.

10. Дайте определения следующим понятиям «период полураспада», «кинетическое уравнение», «кинетическая кривая», выучите выражения этих характеристик для реакций 1-го и 2-го порядков.



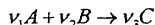
### Методические рекомендации

Изложение основ химической кинетики, как правило, начинают с формулировки основного постулата химической кинетики (или закона действующих масс):

*Скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций исходных веществ в некоторых степенях.*

Уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, называют кинетическим уравнением.

Так, для произвольной реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$\vartheta = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2},$$

где  $\vartheta$  – скорость реакции;  $C_A, C_B$  – концентрации соответствующих исходных веществ;  $k$  – константа скорости реакции;  $\nu_1, \nu_2$  – стехиометрические коэффициенты;  $n_1, n_2$  – частные порядки реакции.

Строго говоря,  $n_1 = \nu_1$  и  $n_2 = \nu_2$  только для элементарных реакций (то есть для реакций, протекающих в одну стадию). В подавляющем большинстве случаев  $n_1 \neq \nu_1$  и  $n_2 \neq \nu_2$ .

Надо всегда помнить, что *порядок реакции – это строго экспериментальная величина, показывающая характер зависимости скорости реакции от концентрации*. Тогда как стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций мы расставляем интуитивно, без применения каких-либо экспериментальных данных.

Важной кинетической характеристикой химической реакции является константа скорости  $k$ . Константа скорости имеет строго определенный физический смысл. Примем, что концентрации всех исходных веществ равны единице

$$C_A = C_B = 1.$$

При этом условии  $\vartheta = k$ , то есть *константа скорости химической реакции есть скорость химической реакции при условии, что концентрации всех реагирующих веществ равны единице*. Иначе эту величину можно назвать *удельной скоростью реакции*. Размерность константы скорости оп-

ределяется по сути механизмом данной конкретной реакции (ее молекулярностью, количеством элементарных актов, порядком и т.д.).

Все возможные задачи по данной теме требуют использования в той или иной форме кинетического уравнения реакции. Остановимся подробнее на отдельных типах задач.

К первому, условно выделенному типу задач, отнесем те, для решения которых достаточно использования основного постулата химической кинетики (обобщенного кинетического уравнения  $\mathcal{J} = k \cdot C_A^m \cdot C_B^{n_2}$ ). Методы вычисления кинетических параметров с использованием основного постулата химической кинетики подробно описаны в таблице 6.

Таблица 6

**Методы расчета кинетических параметров с использованием  
основного постулата химической кинетики**

Величины, которые необходимо определить в задаче	Величины, приводимые в условии задачи	Необходимые расчеты
$\mathcal{J}$ - скорость реакции	$k$ - константа скорости $C_1, C_2, \dots, C_n$ - концентрации исходных веществ (или величины, позволяющие их найти)	$\mathcal{J} = k \cdot C_1^m \cdot C_2^{n_2}$ в этом случае, как правило, принимается, что частные порядки реакции равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам
$k$ - константа скорости реакции	$\mathcal{J}$ - скорость реакции $C_1, C_2, \dots, C_n$ - концентрации исходных веществ (или величины, позволяющие их найти)	$k = \frac{\mathcal{J}}{C_1^m \cdot C_2^{n_2}}$
$\frac{\mathcal{J}'}{\mathcal{J}}$ - изменение скорости реакции при изменении начальных условий	$C_1, C_2, \dots, C_n$ - концентрации исходных веществ при начальном условии $C_1', C_2', \dots, C_n'$ - концентрации исходных веществ при измененных условиях  или условия, позволяющие отследить их изменение	$\frac{\mathcal{J}'}{\mathcal{J}} = \left(\frac{C_1'}{C_1}\right)^{m_1} \cdot \left(\frac{C_2'}{C_2}\right)^{n_2}$

Рассмотрим подробнее на примере.



Как изменится скорость реакции  $2NO + O_2 = 2NO_2$  при увеличении давления в 3 раза?

Для решения задачи запишем математическое выражение основного постулата химической кинетики, применительно к указанной реакции (при этом предположим, что частные порядки реакции соответствуют выбранным коэффициентам)

$$g = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2].$$

При увеличении давления в 3 раза концентрация реагирующих веществ также увеличится в 3 раза и скорость реакции будет равна

$$g' = k \cdot (3 \cdot [NO])^2 \cdot (3 \cdot [O_2]) = k \cdot 9 \cdot [NO]^2 \cdot 3 \cdot [O_2] = 27 \cdot k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2].$$

Найдем отношение

$$\frac{g'}{g} = \frac{27k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]}{k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]} = 27.$$

Таким образом, при увеличении давления в 3 раза скорость данной реакции возрастет в 27 раз.

К второму типу отнесем задачи, в которых указан порядок реакции или его необходимо определить.



#### Это полезно знать...

Порядок реакции величина формальная и ее нельзя предсказать даже для реакций формально похожих. Например, скорость реакции  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  согласно опытным данным может быть записана следующим образом:

$$g = k[H_2][I_2],$$

где порядок реакции по водороду и йоду равен единице, а порядок реакции в целом равен  $1+1=2$ . Для, казалось бы, аналогичной реакции  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  опытным путем найдено, что

$$g = k_1[H_2][Br]^{1/2} / (k_2 + [HBr][Br]^{-1}).$$

Сложность написанного выше уравнения, дробный и даже кажущийся отрицательный порядок по отдельным веществам отражают многоступенчатый механизм течения рассматриваемой реакции.

В наиболее простых задачах порядок рассматриваемой реакции оговаривается в условии. Иногда его можно определить по размерности указанной константы скорости. Зная порядок реакции, достаточно воспользоваться соответствующим кинетическим уравнением для нахождения искомой величины (константы скорости, времени реакции и.д.). Нередко можно встретить следующую или подобную ей формулировку условия данного типа задач.

Реакция 1-го порядка прошла на 75 % за 10 мин. Определите константу скорости.

Рассмотрим ее решение подробнее. Из условия ясно, что необходимо использовать кинетическое уравнение реакции 1-го порядка

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t},$$

где  $t$  - время течения реакции,  $C_0$  - начальная концентрация реагирующего вещества,  $C_t$  - концентрация вещества в данный момент времени  $t$ .

В начале реакции в момент времени  $t = 0$  мин концентрация исходного вещества была максимальной, поэтому примем, что  $C_0 = 100$  %. В условии задачи сказано, что реакция прошла на 75 %. Это значит, что исходное вещество прореагировало на 75 %, то есть к моменту времени  $t = 10$  мин,  $C_t = 100 - 75 = 25$  %. Таким образом, известны все необходимые величины. После выполнения вычислений

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{10} \ln \frac{100}{25} = 0,14 \text{ мин}^{-1}$$

получаем искомый результат. Константа скорости данной реакции равна  $0,14 \text{ мин}^{-1}$ .

Для решения такого типа задач необходимо хорошо знать кинетические закономерности реакций различного порядка. Рекомендуем заполнить таблицу 7, которой можно пользоваться при решении задач на семинаре.

Таблица 7

### Кинетические характеристики реакций различного порядка

Порядок реакции \ Характеристика	0	I	II		III	n
			$C_A^0 = C_B^0$	$C_A^0 \neq C_B^0$		
Кинетическое уравнение						
Уравнение линейной зависимости концентрации от времени						
График линейной зависимости концентрации от времени						
Уравнение периода полураспада						
Размерность константы скорости						



### Задачи для самостоятельного решения

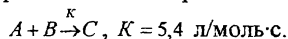
**№ 1.** Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира при 10 °С равна 2,38 л/моль·мин. Найдите скорость реакции в начальный момент времени, если смешать 1 л 0,5 М раствора эфира с 1 л 0,5 М раствора едкого натра.

(Отв.  $\nu = 0,149$  моль/л·мин).

**№ 2.** Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция 1-ого порядка) при температуре 60 °С прошло за 10 мин на 75,2 %. Вычислите константу скорости реакции.

(Отв.:  $k = 0,14$  мин<sup>-1</sup>).

**№ 3.** Рассматривается реакция 2-ого порядка



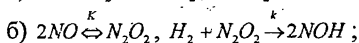
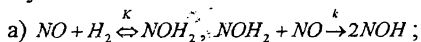
концентрация исходных веществ в начальный момент времени была равна  $C_A^0 = C_B^0 = 0,02$  моль/л. Укажите, сколько процентов вещества А прореагирует за 1 мин.

(Отв.:  $W = 86,6$  %).

**№ 4.** Имеется 5 мг радия, период половины превращения которого равен 19,7 мин. Какое количество радия (мг) останется через 2,5 ч?

(Отв.:  $m = 0,02553$  мг).

**№ 5.** Покажите, что третий порядок реакции  $2NO + H_2 \rightarrow 2NOH$  может быть обусловлен любым из механизмов:



хотя ни одна из стадий не является тримолекулярной.

## Семинар 11.

### **Экспериментальные методы определения константы скорости и порядка химической реакции**

Важнейшим направлением развития современной кинетики является установление механизмов химических реакций. Знание механизма реакции дает ученым мощный инструмент для управления любыми химическими процессами. Установление механизмов реакций имеет важнейшее значение для промышленной сферы, например, для установления наиболее эффективных факторов интенсификации важных или торможения нежелательных промышленных процессов.



#### **Рекомендуемая литература**

- I. Стр. 37 – 39.
- II. Стр. 29 – 43.



#### **Вопросы для подготовки**

1. Какую величину называют порядком реакции?
2. Какие значения может принимать порядок реакции?
3. Как зависит скорость реакции различных порядков от концентрации исходных веществ? Покажите вид соответствующих кинетических кривых.
4. Объясните суть следующих методов определения порядка:
  - а) метод подстановки;
  - б) графический метод;
  - в) метод избытка;
  - г) метод Оствальда-Нойенса;
  - д) метод Вант-Гоффа.
5. Каковы недостатки приведенных методов?
6. Какие из методов позволяют определять частные порядки реакций, а какие – общий порядок?
7. Разделите все методы на две группы: дифференциальные и интегральные.



## Методические рекомендации

Определить механизм реакции означает ответить на вопрос: «Как (каким образом) происходит то или иное химическое превращение?» То есть необходимо определить, через какие стадии протекает процесс, каково число стадий, как отдельные стадии влияют на протекание всего процесса и т.д.

Исследователь, как правило, выбирая тот или иной механизм реакции, в основном полагается на свою интуицию экспериментатора. В данной ситуации гораздо сложнее бывает доказать тот или иной механизм, нежели предложить альтернативный. Механизм реакции считается однозначно доказанным только в том случае, если, во-первых, совпадают теоретически рассчитанный и полученный в ходе эксперимента порядок реакции, во-вторых, экспериментально определены константы скорости всех предполагаемых механизмом стадий (или константы равновесия в случае равновесных стадий). Но, к сожалению, такое бывает в науке крайне редко. Этим, в частности, и обусловлено то, что даже в данном курсе для изучаемых процессов приводятся зачастую несколько механизмов.

Таким образом, очень важно научиться качественно определять порядок и константы скоростей реакций. Существуют различные методы определения порядка и константы скорости реакции. Краткая характеристика некоторых из них приведена в таблице 8.

Таблица 8

### Краткая характеристика методов определения порядка реакции

№	Название метода	Суть метода	Используемые уравнения	Недостатки метода
1	<i>По типу графической концентрационно-временной зависимости</i>	Метод заключается в том, что экспериментальную зависимость $C(t)$ пытаются спрямить в координатах, соответствующих приведенным далее уравнениям. Например, если прямая получится в координатах $\ln C$ от $t$ , то реакция имеет первый порядок.	$n = 0:$ $C = C_0 - kt$ $n = 1:$ $\ln C = \ln C_0 - kt$ $n = 2:$ $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$ <p>и т.д.</p>	Недостатком метода является сравнительная трудоемкость обработки экспериментальных данных (иногда приходится перебрать много координат спрямления, к тому же реакция может иметь и дробный порядок).

Продолжение таблицы 8

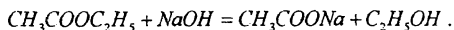
2	<i>Метод подстановки</i>	Заключается в подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения реакций соответствующего порядка, расчете константы скорости и определении, какое из них приводит к постоянному значению константы скорости (ошибка не должна превышать 10%).	$n = 0:$ $k = \frac{1}{t}(C_0 - C)$ $n = 1:$ $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ $n = 2:$ $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$ <p style="text-align: center;">и т.д.</p>	Недостатком метода является сравнительная трудоемкость обработки экспериментальных данных
3	<i>Метод Оствальда-Нойенса</i>	<p>В этом методе измеряют время полупревращения от исходной концентрации. Он применяется в двух вариантах:</p> <p>а) <u>расчетный</u>: зная время полураспада для двух различных начальных концентраций, по соответствующему уравнению рассчитывают порядок реакции;</p> <p>б) <u>графический</u> строят графическую зависимость <math>\ln \tau_{1/2}</math> от <math>\ln C_0</math> и по тангенсу угла наклона определяют порядок реакции.</p>	$n = \frac{\ln \tau'_{1/2}}{\tau_{1/2}} + 1$ $\ln \frac{C_0}{C'_0}$ $\ln \tau_{1/2} = \ln(const) - (n - 1) \ln C_0$	Так как не всегда бывает возможность определить время полураспада, этот метод не всегда удобен для применения.

4	<i>Метод избытка (метод изолирования)</i>	Реакцию проводят дважды при двух различных начальных концентрациях, при этом в обоих случаях все, кроме интересующего, исходные вещества берут в избытке. Порядок реакции вычисляют по приведенному далее уравнению.	$n = \frac{\ln\left(-\frac{\Delta C_{0,1}}{\Delta t}\right) - \ln\left(-\frac{\Delta C_{0,2}}{\Delta t}\right)}{\ln C_{0,1} - \ln C_{0,2}}$	
5	<i>Метод Вант-Гоффа (по общему кинетическому уравнению)</i>	Из эксперимента строят графическую зависимость $C(t)$ , по тангенсу угла наклона касательной к полученной линии находят $-\frac{dC}{dt}$ . По приведенному уравнению видно, что построив зависимость $\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right)$ от $\ln C$ , можно по тангенсу угла наклона найти порядок реакции, а по отсекаемому на оси ординат отрезку константу скорости.	$\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln C$	Этот метод является самым простым из описанных, но и самым неточным. Дело в том, что экспериментальные результаты имеют некоторый разброс, связанный с ошибкой их определения, и точность расчета производной $\frac{dC}{dt}$ существенно хуже, чем ошибка определения самих величин.



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. Реакция омыления этилуксусного эфира щелочью при 298 К протекает по уравнению

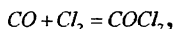


Кинетику этой реакции исследовали титрованием проб смеси одинакового объема кислотой. Определите порядок реакции всеми возможными способами и вычислите среднее значение константы скорости этой реакции на основании следующих данных:

$t$ , мин	0	4,9	10,4	28,2	$\infty$
Объем 0,01 н. $HCl$ , израсходованный на титрование $0,1 \text{ см}^3$ смеси, $\text{см}^3$	61,95	50,59	42,40	29,35	14,9

(Отв.:  $n = 2$ ,  $k = 0.235 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{л}$ ).

№ 2. Кинетику реакции



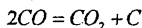
протекающей при постоянном объеме, изучали по изменению общего давления в системе. В начальный момент времени в реакционной камере была эквимольная смесь исходных веществ. При температуре 300 К были получены следующие данные:

$t$ , мин	0	5	10	15	21	30
$p$ , атм	0,953	0,888	0,818	0,769	0,726	0,663

Определите порядок этой реакции.

(Отв.:  $n = 1$ ).

№ 3. Определить порядок реакции



при 310 °С, если в одном случае давление при неизменном объеме за 30 мин уменьшилось с  $1,049 \cdot 10^4$  до  $9,24 \cdot 10^3$  Па, а в другом за тот же промежуток времени с  $7,14 \cdot 10^4$  до  $6,24 \cdot 10^4$  Па.

(Отв.:  $n = 1$ ).

№ 4. Определите порядок реакции конверсии *para*-водорода в *ortho*-водород при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полупревращения и давлением:

$p \cdot 10^{-5}$ , Па	0,067	0,133	0,267	0,533
$\tau_{1/2}$ , мин	648	450	318	222

(Отв.:  $n = 1,5$ ).



## Семинар 12.

### Кинетика сложных реакций

Простые кинетические реакции (реакции, протекающие в одну стадию) встречаются достаточно редко. Гораздо чаще приходится иметь дело с реакциями, протекающими по сложному механизму в более чем одну стадию. Такие реакции называют сложными.



#### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 26 – 37.  
V. Стр. 369 – 371.



#### Вопросы для подготовки

1. Назовите основные типы сложных реакций.
2. Какой основной принцип лежит в основе теории сложных реакций?
3. Какие реакции называются обратимыми? Приведите кинетические уравнения для мономолекулярных обратимых реакций и проанализируйте их.
4. Какие реакции называются параллельными? Приведите кинетические уравнения для мономолекулярных параллельных реакций и проанализируйте их.
5. Какие реакции называются последовательными? Приведите кинетические уравнения для мономолекулярных последовательных реакций и проанализируйте их.



#### Методические рекомендации

В основе теории сложных реакций лежит принцип независимости (или принцип сосуществования), согласно которому, *если в системе одновременно протекает несколько реакций, то каждая из них независима от остальных, и скорость ее прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ*. Остановимся подробнее на некоторых типах сложных реакций.

I. Обратимые реакции – это реакции, одновременно протекающие в двух противоположных направлениях. Для мономолекулярных обратимых реакций типа



интегральная форма кинетического уравнения выглядит так

$$k_{пр} + k_{обп} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{k_{пр}[A_0] - k_{обп}[B_0]}{k_{пр}[A] - k_{обп}[B]}$$

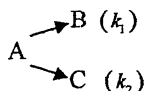
При условии, что в момент времени  $t = 0$   $[B_0] = 0$ ,

$$k_{пр} + k_{обп} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[A_0] - [A]_{равн}}{[A] - [A]_{равн}},$$

$$[A]_{равн} = \frac{k_{обп}}{k_{пр} + k_{обп}} [A_0],$$

где  $k_{пр}, k_{обп}$  - константы скорости прямой и обратной реакций;  $[A]_{равн}$  - концентрация вещества А при равновесии;  $[A_0], [B_0]$  - исходные концентрации веществ А и В;  $[A], [B]$  - текущие концентрации веществ А и В.

II. Параллельные реакции – реакции, исходные вещества в которых реагируют одновременно в нескольких направлениях. Для мономолекулярных параллельных реакций типа



интегральные формы кинетических уравнений имеют вид:

$$k_1 + k_2 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[A_0]}{[A_0] - (x + y)},$$

$$k_1 + k_2 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[A_0]}{[A]},$$

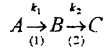
где  $k_1, k_2$  - константы скорости первой и второй реакции;  $x, y$  - количество прореагировавшего вещества А в первом и втором направлениях (концентрации В и С в момент времени  $t$ ). Константы скорости отдельных стадий для реакций данного типа определяют по соотношению

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2},$$

где  $x_1, x_2$  - количества молей веществ В и С, образовавшиеся к моменту времени  $t$ , или приращение концентраций веществ В и С. Текущая концентрация вещества А выражается формулой

$$[A] = [A_0] - x.$$

**III. Последовательные реакции** – это реакции с промежуточными стадиями. Для мономолекулярных последовательных реакций типа



интегральные формы кинетического уравнения выглядят так:

$$[A_0] - x = [A_0] \cdot e^{-k_1 t},$$

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

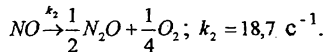
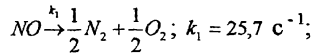
$$[C] = [A_0] - [A] - [B],$$

где  $[A], [B], [C]$  - текущие концентрации веществ А, В и С;  $[A_0]$  - исходная концентрация вещества А;  $k_1, k_2$  - константы скорости первой и второй реакций.



### Задачи для самостоятельного решения

**№ 1.** Окись азота распадается по двум параллельным реакциям:



Реакция идет при постоянном объеме. Исходная смесь содержала только окись азота с концентрацией 4 моль/л. Найдите концентрации азота и закиси азота  $N_2O$  через 0,05 с после начала реакции.

(Отв.:  $C_{N_2} = 1,04$  моль/л;  $C_{N_2O} = 0,74$  моль/л).

**№ 2.** Для реакции превращения  $\beta$ -оксикротонового эфира в ацетоуксусный эфир при 25 °С изменение концентрации исходного вещества с течением времени приведено в таблице:

$t$ , час	0	71,8	215,8	333,3	$\infty$
$C$ , моль/л	0,366	0,277	0,174	0,130	0,078

Найдите константы скорости прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ) реакций.

(Отв.:  $k_1 = 0,00109 \text{ ч}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,00403 \text{ ч}^{-1}$ ).

**Семинар 13.****Зависимость скорости реакции от температуры**

Раздел химической кинетики, изучающий зависимость скорости химической реакции от температуры, называется молекулярной кинетикой. Название определяется тем фактом, что температура является молекулярным свойством реагирующей системы. Значимость этого раздела очень велика для химической науки и технологии. Выведенные теоретические закономерности позволяют производить расчеты скоростей реакции при любой температуре, используя при этом минимально необходимое количество экспериментальных данных.

**Рекомендуемая литература**

I. Стр. 39 – 42.

II. Стр. 83 – 90.

III. Стр. 60 – 71.

**Вопросы для подготовки**

1. Сформулируйте и запишите правило Вант-Гоффа. Объясните физический смысл температурного коэффициента реакции.
2. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме.
3. Объясните понятие энергия активации. Каковы единицы измерения энергии активации?
4. Объясните, связь энергии активации с тепловым эффектом реакции. Покажите связь на энергетической диаграмме.
5. Какой физический смысл имеет предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса?
6. Приведите все известные вам способы экспериментального определения энергии активации химической реакции.
7. Зависит ли энергия активации от температуры? Обоснуйте свой ответ.



Приближенную зависимость скорости реакции от температуры отражает эмпирическое правило Вант-Гоффа:

*У большинства гомогенных реакций при повышении температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 2-4 раза.*

Математически данное правило записывается так

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

или в логарифмической форме

$$\lg \left( \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma,$$

где  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$  - константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;

$\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции (или коэффициент Вант-Гоффа), он определяется соотношением

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}.$$

Для большинства гомогенных реакций  $\gamma$  колеблется в пределах от 2 до 4.

Если температура реакции изменяется в арифметической прогрессии  $T_2 - T_1 = 10n$ , то скорость реакции будет изменяться в геометрической прогрессии

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^n.$$

Например, при  $\gamma = 2$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot 2^n.$$

Для большей наглядности рассмотрим пример.

*Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 50 до 100 °C, если температурный коэффициент скорости равен 2?*

Очевидно, что скорость прямо пропорциональна константе скорости. Поэтому справедливо равенство

$$\frac{\partial T_2}{\partial T_1} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}.$$

По правилу Вант-Гоффа имеем

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{373 - 323}{10}} = 32.$$

Таким образом, при повышении температуры от 50 °С до 100°С скорость реакции возрастает в 32 раза.

Более точная зависимость константы скорости реакции от температуры (а следовательно, и скорости реакции) выражается уравнением Аррениуса, которое имеет следующий вид

а)  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$  в дифференциальной форме;

б)  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + const$  или  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  в интегральной форме,

где  $E_a$  - экспериментальная энергия активации;  $k_0$  - предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры и формально имеет смысл константы скорости при  $T \rightarrow \infty$ .

Данное уравнение используется для определения энергии активации.

Методы определения энергии активации подробно описаны в литературе, поэтому данный вопрос остается на самостоятельную проработку.



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислите, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз. Температурный коэффициент скорости принять равным 3.  
(Отв.: примерно на 40 °С).

№ 2. Определить температурный коэффициент скорости реакции, если при повышении температуры от 10 до 50 °С скорость реакции увеличилась в 16 раз.  
(Отв.:  $\gamma = 2$ ).

№ 3. Для реакции термического разложения этана получены следующие константы скорости реакции 1-го порядка:

$T, K$	. . .	823	833	843	853	863	873	883	893	903
$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	. . .	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1	35,3	57,6	92,4	141,5

Постройте график зависимости  $k$  от  $T$  и  $\lg k$  от  $1/T$ . Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

(Отв.:  $E_a = 311,8$  кДж/моль,  $k_0 = 1,029 \cdot 10^{25}$ ).

**№ 4.** Константа скорости омыления уксусно-этилового эфира едким натром при 282,6 К равна 2,37, а при 287,6 К – 3,204. При какой температуре константа скорости будет равна 4?

(Отв.:  $T = 291,4$  К).

**№ 5.** Время полупревращения реакции 1-го порядка при температуре 260 К составляет 693 мин. Энергия активации этой реакции равна 54,3 кДж/моль. Найдите время, за которое при температуре 350 К прореагирует  $2/3$  исходного состава.

(Отв.:  $t = 1,7$  мин).

# Электрохимия

$$\alpha = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

$$\lambda = \frac{\alpha \cdot 1000}{C}$$

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot A}{z \cdot F}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$$

$$\eta = a + b \lg i$$



## Литература

- I. Курс физической химии. / Под ред. Герасимова Я.И. М.: «Химия», 1973. Т. II 624 с.
- II. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: Учебник для хим.-технолог. Спец. вузов. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
- III. Электрохимия: Учебное пособие для фак. ун-тов./ Б. В. Дамаскин, О. А. Петрий. М.: Высш. шк., 1987. 295 с.
- IV. Стромберг А. Г. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 2003. 527 с.
- V. Краткий справочник физико-химических величин. Составители: Л.Л. Макарова, М. В. Рылкина. Ижевск: Удмуртский университет, 1996. 43 с.

### Семинар № 14.

## Основные понятия электрохимии

В большой химической энциклопедии дано следующее определение электрохимии. Электрохимия – раздел физической химии, который рассматривает системы, содержащие ионы (растворы или расплавы электролитов), а также процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц – ионов и электронов. Логично начать изучения электрохимии с рассмотрения растворов и расплавов электролитов, то есть с предмета самой электрохимии.



### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 366 – 385; 397 – 410.
- II. Стр. 34 – 36; 42 – 47; 73 – 78; 82 – 89; 102 – 110.
- III. Стр. 12 – 14; 43 – 50; 65 – 77.
- IV. Стр. 225 – 245.



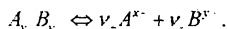
### Вопросы для подготовки

1. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Каковы ее недостатки?
2. В чем заключается теория Дебая-Гюккеля?
3. Объясните понятия «активность» и «коэффициент активности» электролитов.
4. Дайте определение удельной и эквивалентной электропроводности электролитов. Запишите соответствующие математические формулы.
5. Объясните, в чем заключается кондуктометрический метод определения электропроводности?
6. Что такое числа переноса? Перечислите методы определения чисел переноса. Объясните суть каждого метода.
7. Запишите, как связан коэффициент активности с ионной силой раствора.
8. Сформулируйте и объясните, в чем заключаются законы Кольрауша об электропроводности растворов электролитов.



## Методические рекомендации

В основе электрохимии растворов лежит теория электролитической диссоциации Аррениуса, согласно которой молекулы электролита  $A_nB_m$  в водном растворе распадаются на катионы  $A^{x+}$  и анионы  $B^{y-}$ :



Реакция электролитической диссоциации характеризуется константой диссоциации  $K_d$ , рассчитываемой по уравнению:

$$K_d = \frac{C_{A^{x+}}^{n \cdot v_+} \cdot C_{B^{y-}}^{m \cdot v_-}}{C_H}$$

в котором  $C_{A^{x+}}$  и  $C_{B^{y-}}$  - концентрации катионов и анионов,  $C_H$  - концентрация недиссоциированных молекул. По закону разведения Оствальда константу диссоциации можно определить по уравнению:

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

где  $C$  - концентрация электролита,  $\alpha$  - степень диссоциации электролита, которая определяется как

$$\alpha = \frac{N_d}{N_{\text{общ}}},$$

где  $N_d$  - число молекул, распавшихся на ионы;  $N_{\text{общ}}$  - общее число молекул.

В электрохимии часто приходится пользоваться понятием активность электролита  $a$ . По сути, активность электролита определяется активностью ионов, на которые он распадается в процессе электролитической диссоциации. Но так как определить активность отдельных ионов не представляется возможным на практике пользуются понятием средняя ионная активность электролита, которая через активности отдельных ионов определяется так:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Средняя ионная активность электролита  $a_{\pm}$  связана с моляльной концентрацией:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm},$$

где  $m_{\pm}$  - средняя моляльная концентрация электролита

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}},$$

$\gamma_{\pm}$  - средний ионный коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$


Для бинарных одновалентных электролитов ( $v_+ = v_- = 1$ ) расчет средних величин проводят по формулам:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}; \quad m_{\pm} = \sqrt{m_+ \cdot m_-} = m; \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$$

При расчетах среднего коэффициента активности разбавленных растворов существенную роль играет ионная сила растворов, рассчитываемая по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2,$$

где  $m_i$  - моляльность и  $z_i$  - заряд ионов.



**Это полезно знать...**

Экспериментально получены зависимости среднего ионного коэффициента активности от ионной силы раствора:

$$\lg f_{\pm} = -h\sqrt{I}, \quad \lg f_{\pm} = -\frac{h\sqrt{I}}{1 + A\sqrt{I}}$$

Коэффициенты  $h$  и  $A$  зависят от свойств растворителя и температуры.  
Для водных растворов при нормальных условиях  $h = 0,5$ ,  $A = 1,0$ .

Если поместить раствор электролита в электрическое поле, ионы в растворе придут в направленное движение, причем двигаться они будут в направлении согласно их заряду (анионы - к «+» полюсу, катионы - к «-» полюсу). Для количественного описания этого явления в электрохимии используют понятие электропроводности. Выделяют удельную и эквивалентную электропроводность.

*Удельная электропроводность*  $\kappa$  – это электропроводность одного кубического сантиметра раствора, заполняющего пространство между плоскими электродами одинаковой, очень большой площади, находящимися на расстоянии 1 см.

Удельная электропроводность обратно пропорциональна удельному сопротивлению и определяется по уравнению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S},$$

где  $R$  - электрическое сопротивление;  $\rho$  - удельное сопротивление;  $l$  - расстояние между электродами;  $S$  - площадь электрода.

*Эквивалентная электропроводность*  $\lambda$  – это электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества, причем электроды находятся на одном расстоянии друг от друга.

Эквивалентная электропроводность определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{\alpha \cdot 1000}{C},$$

где  $C$  - эквивалентная концентрация электролита, г-экв/л.

В соответствии с классической теорией электролитической диссоциации отношение эквивалентной электропроводности  $\lambda$  к эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении  $\lambda_{\infty}$  равно степени диссоциации  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Это соотношение позволяет вывести уравнение для определения константы диссоциации бинарного электролита, основанного на законе разведения:

$$K_d = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \cdot C.$$

Для бесконечно разбавленных растворов выполняется уравнение независимого движения ионов  $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-$ , означающее, что общая величина электропроводности системы определяется как сумма электропроводностей катионов  $\lambda_{\infty}^+$  и анионов  $\lambda_{\infty}^-$ .

Отношение количества зарядов, перенесенных данными ионами  $q_i$ , к общему числу зарядов, перенесенных всеми ионами в растворе  $\sum q_i$ , называется числом переноса  $t_i$ . По определению оно равно:

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i}; \quad \sum t_i = 1.$$

Числа переноса катионов  $t_K$  и анионов  $t_A$  могут быть найдены также по формулам:

$$t_K = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_A = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$



### Задачи для самостоятельного решения

**№ 1.** Для 0,01 н  $KCl$  удельное сопротивление  $\rho = 709,22 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вычислите удельную и эквивалентную электропроводности.  
(Отв.:  $\alpha = 0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $\lambda = 0,0141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{м}^2$ ).

**№ 2.** Константа диссоциации гидроксида аммония при  $25^\circ \text{C}$   $K = 1,79 \cdot 10^{-5}$ . Вычислить, при какой концентрации степень диссоциации гидроксида аммония  $\alpha$  равна 0,02, и чему в этом растворе равна концентрация гидроксид-ионов.  
(Отв.:  $C = 4,39 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{OH}^-} = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$ ).

№ 3. Рассчитать средний коэффициент активности  $f_{\pm}$  раствора, содержащего 0,001 М  $MgSO_4$ , если константа в предельном законе Дебая-Гюккеля  $h = 0,51$ .

(Отв.:  $f_{\pm} = 0,7439$ ).

№ 4 Константа диссоциации хлоруксусной кислоты  $K = 1,4 \cdot 10^{-3}$ . Эквивалентная электропроводность кислоты  $\lambda$  при разведении 256 л/моль равна  $174,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Найти эквивалентную электропроводность хлоруксусной кислоты при бесконечном разведении  $\lambda_{\infty}$ .

(Отв.:  $\lambda_{\infty} = 290 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ).

№ 5. Вычислить эквивалентную электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении, при 298 К, если электрические проводимости  $HCl$ ,  $NaCOOCH_3$ ,  $NaCl$  равны 0,0426; 0,0091; 0,0126  $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ г-экв}^{-1} \cdot \text{ м}^2$ .

(Отв.:  $\lambda = 0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ г-экв}^{-1} \cdot \text{ м}^2$ ).

№ 6. Эквивалентная электропроводность  $1,59 \cdot 10^{-4}$  М уксусной кислоты при  $25^\circ \text{ C}$   $\lambda = 12,77 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^2$ . Вычислить  $K_d$  и  $pH$  раствора, если подвижность  $\lambda_+ = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1} \cdot \text{ см}^2$  и  $\lambda_{CH_3COO^-} = 40,9 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1} \cdot \text{ см}^2$ .

(Отв.:  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-7}$ ;  $pH = 4,32$ ).

№ 7. При определении чисел переноса иона  $Na^+$  в 0,0200 М  $NaCl$  методом подвижной границы при  $25^\circ \text{ C}$  получены следующие данные:

$l$ , см (смещение подвижной границы)	0	1,00	6,00	10,00
$t$ , с	0	344	2070	3453

Катод  $Ag | AgCl$ , анод  $Cd$ . Площадь поперечного сечения трубы равна  $0,1115 \text{ см}^2$ . Ток 0,0016001 А. Вычислите число переноса  $Na^+$  в этих условиях.

(Отв.:  $t_+ = 0,390$ ).

### Семинар № 15.

#### **Термодинамика электрохимических процессов. Электродвижущие силы, электродные потенциалы**

Электрохимия изучает особый вид физико-химических процессов – электрохимические процессы. При изучении электрохимии, следует четко представлять, какими величинами характеризуется электрохимические процессы, чем они отличаются от обычных процессов окисления-восстановления, и как можно повлиять на течение электрохимического процесса.



#### **Рекомендуемая литература**

- I. Стр. 488 – 501.
- II. Стр. 154 – 186; 192 – 207.
- III. Стр. 111 – 151.
- IV. Стр. 247 – 264.

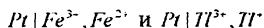


#### **Вопросы для подготовки**

1. Чем отличается электрохимический процесс от обычных окислительно-восстановительных реакций?
2. Чем объяснить возникновение потенциала в месте соприкосновения металла с раствором?
3. Что такое электрод?
4. Что называют гальваническим элементом?
5. Что означает термин «ЭДС»? Может ли ЭДС цепи гальванического элемента быть величиной отрицательной?
6. Что означает термин «электродный потенциал»? Чем определяется знак электродного потенциала?
7. Что такое электрохимический ряд напряжений металлов? Объясните термин «стандартный потенциал данного электрода».
8. Каковы правила записи реакций, протекающих на отдельных электродах?
9. Как рассчитывают значение ЭДС на основе величин электродных потенциалов? Пользуясь таблицами стандартных электродных потен-

циалов, установить, в каком направлении идет химическая реакция в гальваническом элементе, составленном из следующих электродов:

10.



$$\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 1, \quad \frac{a_{H^{2+}}}{a_{H^+}} = 1.$$

11. Запишите формулу Нернста для вычисления электродного потенциала электродов I-го и II-го рода, водородного, кислородного и хлорного электродов, для окислительно-восстановительных электродов.
12. Что такое концентрационная цепь? Как рассчитать ЭДС таких цепей?



### Методические рекомендации

Прежде, чем перейти непосредственно к теме данного семинарского занятия, рассмотрим ряд теоретических вопросов.

Чем электрохимические процессы отличаются от обычных процессов окисления-восстановления?

**Электрохимические процессы** – это реакции окисления-восстановления, протекающие на границе раздела фаз (межфазной границе). Обмен электронами в процессе окисления-восстановления происходит на межфазной границе, что приводит к возникновению на ней скачка потенциала. Причины возникновения скачка потенциала могут быть различными:

- обмен заряженными частицами;
- избирательная адсорбция ионов;
- адсорбция полярных молекул;
- наличие внешнего источника тока (случай идеально поляризуемых электродов).

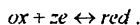
Электрохимическая реакция окисления-восстановления заключается в обмене электронами между соответствующими частицами: окислителем и восстановителем.

Частная равновесная электрохимическая реакция окисления-восстановления, самопроизвольно протекающая на поверхности данного электрода-проводника, заключается в обмене между соответствующими частицами – *потенциалопределяющими компонентами*: окислителем (*ox*) и восстановителем (*red*). Частными эти реакции называют, поскольку в них участвуют атомы одного химического элемента. Эти частицы представляют собой окисленную и восстановленную формы атомов одного и того же химического элемента в различных степенях окисления. К потенциалопределяю-

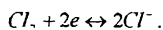
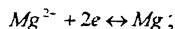


шим компонентам относятся: атомы металлов и неметаллов, гидратированные простые и сложные ионы, молекулы оксидов и др.

Уравнения равновесных электрохимических реакций записывают в направлении от окисленной формы к восстановленной данных потенциалопределяющих компонентов:



Например,



### Что такое электрод и электрохимическая цепь?

Электродом в электрохимии традиционно называют электродную систему, состоящую из электрода-проводника, контактирующего с раствором электролита и потенциалопределяющих компонентов.



#### Это полезно знать...

В методической статье журнала "Электрохимия" дано следующее определение понятия "электрод". Электрод - это поверхностная фаза с необходимостью возникающая на границе электронного и ионного проводников и не имеющая сквозной проницаемости для физических носителей тока.

Наиболее распространенные типы электродов приведены в таблице 9.

Совокупность электродных систем, соединенных между собой проводниками первого рода называют **электрохимической цепью**.

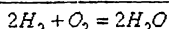
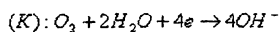
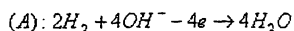
Цепь, составленная таким образом, что на обоих концах расположен один и тот же проводник первого рода, называется правильно разомкнутой.



#### Это полезно знать...

На практике нашли широкое применение так называемые топливные элементы или электрохимические генераторы - это элементы, на аноде которых происходит окисление какого-либо вида газообразного топлива, а на катоде восстановление кислорода. Сущность реакции в любом топливном элементе сводится к сгоранию топлива.

Например,



Но в топливном элементе энергия этих химических реакций непосредственно переходит в энергию электрического тока, минуя электрическую стадию.

### *Электродный потенциал и электродвижущая сила*

Электродвижущей силой  $E$  (далее ЭДС) называют разность потенциалов правильно разомкнутой цепи. ( $E$  - наибольшая разность потенциалов элемента, которая получается, когда элемент работает в обратимых условиях).

ЭДС цепи гальванического элемента непосредственно связана с *максимальной работой* процесса, *самопроизвольно* протекающего в нем:  $A = zFE$  ( $F$  - постоянная Фарадея). Поскольку работа самопроизвольно протекающего процесса всегда положительна, *то ЭДС гальванического элемента всегда положительна.*

Электродный потенциал  $\varphi$  - это ЭДС электрохимической цепи, составленной из данного электрода и электрода, потенциал которого принят за нуль.

За нулевой принят потенциал водородного электрода, у которого активность ионов гидроксония равна единице, а давление (вернее летучесть) в газовой фазе равна одной атмосфере ( $\varphi_{2H^+/H_2} = 0$ ).

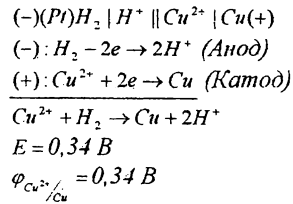
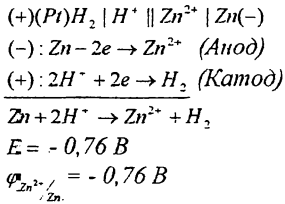
Таким образом, потенциалы всех электродов измерены относительно водородного. Поэтому шкала потенциалов, приводимая в справочниках физико-химических величин, называется *водородной шкалой стандартных потенциалов.*

Стандартный потенциал – это электродный потенциал при условии, что активность ионов, участвующих в процессе, равна единице (активность выражена в единицах молярности).

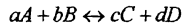
Равновесный электродный потенциал каждой данной электродной системы (электрода), выраженный в вольтах, определяется в водородной шкале величиной электродвижущей силы обратимого гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода в стандартных условиях и стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

*Электродному потенциалу принято приписывать некоторый знак. При определении знака электродного потенциала необходимо помнить, что работа гальванического элемента (как и ЭДС) всегда положительна. Вследствие этого реакция, протекающая в элементе, должна быть записана таким образом, чтобы направление ее соответствовало самопроизвольности течения процесса ( $A > 0, \Delta G < 0$ ). В таком случае электрод, который в паре с водородным окисляется (источник электронов), имеет отрицательный знак, если же на электроде протекает реакция восстановления (электрод – приемник электронов), то ему приписывают положительный знак. Если составить гальванический элемент таким образом, что слева будет водородный электрод, то знак ЭДС этого элемента будет соответствовать знаку электродного потенциала.*

Например,



Для вычисления ЭДС цепи гальванического элемента используют уравнение Нернста. Для произвольного электрохимического процесса, протекающего в гальваническом элементе



уравнение Нернста запишется так:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

или в общем виде

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$$

где  $E^0$  - ЭДС данного гальванического элемента при стандартных условиях (разность стандартных потенциалов);  $\prod a_i^{v_i}$  - алгебраическое произведение активностей.

Уравнение Нернста можно записать и для электродного потенциала (уравнение Нернста для частной электродной реакции). Существует достаточно много типов электродов, причем для каждого типа уравнение Нернста будет выглядеть по-своему. Более подробно различные типы электродов рассмотрены в таблице 9.

Для решения практических задач важно научиться вычислять ЭДС любого гальванического элемента.

Для расчета ЭДС применимы 2 различных способа.

### Способ 1

ЭДС рассчитывается по значениям отдельных электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_+ - \varphi_- ,$$

потенциалы катода и анода вычисляются по уравнению Нернста для электродного потенциала.

### Способ 2

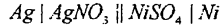
Вычисление ЭДС гальванического элемента по соответствующему уравнению Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i} ,$$

где  $E^0 = \varphi^0_K - \varphi^0_A$  – разность стандартных потенциалов катода и анода.

Рассмотрим конкретный пример.

Необходимо вычислить ЭДС гальванического элемента при  $25^\circ\text{C}$



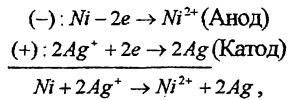
Концентрация раствора  $\text{AgNO}_3$   $C_1 = 0,005$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ , а раствора  $\text{NiSO}_4$   $C_2 = 0,1$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Прежде всего необходимо определить полярность в данном электрохимическом элементе, то есть определить знаки электродных потенциалов. Для этого необходимо воспользоваться справочными значениями стандартных электродных потенциалов:

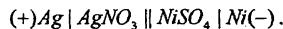
$$\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В} \quad \text{и} \quad \varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В},$$

$$\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > \varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}.$$

Исходя из значений потенциалов видно, что в данном электрохимическом элементе  $\text{Ni}$  будет окисляться, а  $\text{Ag}$  будет восстанавливаться:



то есть знаки в электрохимической цепи будут такими:



Найдем значение ЭДС элемента различными способами.

### Способ 1

Вычислим значения потенциалов никелевого и серебряного электродов по уравнению Нэрнста для электродов I-го рода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

Для расчета необходимо найти активности ионов металлов в растворе. Выпишем из справочника коэффициенты активности соответствующих электролитов:

$$\text{для } \text{AgNO}_3 \text{ (} C_1 = 0,005 \text{ моль/1000 г } \text{H}_2\text{O}) \gamma_{\pm} = 0,925;$$

для  $NiSO_4$  ( $C_2 = 0,1$  моль/1000 г  $H_2O$ )  $\gamma_{\pm} = 0,150$ .

Тогда

$$a_{Ag^+} = 0,925 \cdot 0,005 = 4,625 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad a_{Ni^{2+}} = 0,150 \cdot 0,1 = 1,5 \cdot 10^{-2}.$$

Значения электродных потенциалов будут следующими:

$$(K): \varphi_{Ag^+/Ag} = 0,80 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \ln 4,625 \cdot 10^{-3} = 0,66 \text{ В};$$

$$(A): \varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 1,5 \cdot 10^{-2} = -0,30 \text{ В}.$$

ЭДС цепи будет равна

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_+ - \varphi_- = 0,66 - (-0,30) = 0,96 \text{ В}.$$

### Способ 2

Для решения необходимо воспользоваться полным уравнением электрохимической реакции, протекающей в рассматриваемом элементе:



и уравнением Нернста для ЭДС гальванического элемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ni^{2+}} \cdot a_{Ag}^{-2}}{a_{Ag^+}^2 \cdot a_{Ni}},$$

активности чистых компонентов  $Ni$  и  $Ag$  примем равными 1, тогда

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ag^+}^2}.$$

Вычислим стандартное значение ЭДС элемента

$$E^0 = \varphi^0_K - \varphi^0_A = 0,80 - (-0,25) = 1,05 \text{ В}$$

и искомое значение ЭДС

$$E = 1,05 - \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{(4,625 \cdot 10^{-3})^2} = 0,69 \text{ В}.$$

Таблица 9

## Наиболее распространенные типы электродов

№ п/п	Название типа электрода	Определение данного типа электрода	Электродная реакция	Условная схема электрода	Уравнение для электродного потенциала (уравнение Нернста)
1	2	3	4	5	6
1	Электроды I-го рода	- это металл, погруженный в раствор соли, содержащей ионы этого металла	$M^{z+} + ze \rightarrow M$	$M^{z+}   M$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$
		Например	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	$Cu^{2+}   Cu$	$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$
2	Электроды II-го рода	- содержит металл и кристаллики малорастворимой соли (оксида или гидроксида) этого металла, находящиеся в растворе электролита, в состав которого те же анионы (гидроксид-ионы), что и в состав малорастворимой соли.	$MA + ze \rightarrow M + A^{z-}$	$A^{z-}   MA, M$	$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$
		Например	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$ $Ca(OH)_2 + 2e \rightarrow Ca + 2OH^-$ $PbO + H_2O + 2e \rightarrow Pb + 2OH^-$	$Cl^-   AgCl, Ag$ $OH^-   Ca(OH)_2$ $OH^-   PbO, Pb$	$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ $\varphi_{Ca(OH)_2/Ca} = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{OH^-}$ $\varphi_{PbO/Pb} = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{OH^-}$

1	2	3	4	5	6
3	Газовые электроды, обратимые относительно аниона	<p>• состоят из инертного металла, омываемого газом. Молекулы газообразного вещества на инертном металле способны образовывать ионы, входящие в состав раствора электролита.</p>	Индивидуально для определенного типа электрода	Индивидуально для определенного типа электрода	Индивидуально для определенного типа электрода
		<p>Например,</p> <p>водородный электрод</p> $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ <p>кислородный электрод</p> $\frac{1}{2} O_2 + H_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$ <p>галогеновые электроды</p> $Hal_2 + 2e \rightarrow 2Hal^-$	$H^+   H_2(Pt)$ $OH^-   O_2(Pt)$ $Hal^-   Hal_2(Pt)$	$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$ $\varphi_{OH^-/O_2} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}^{1/2}}{a_{OH}^2}$ $\varphi_{Hal^-/Hal_2} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{Hal_2}}{a_{Hal}^2}$	
4	Редокс электроды (окислительно-восстановительные электроды)	представляют собой инертный металл, погруженный в раствор, содержащий ионы с различной степенью окисления элемента.			
	Простые редокс электроды	- в результате реакции степень окисления данного элемента изменяется без участия других ионов и веществ.	$ox + ze \rightarrow red$	$ox, red   Pt$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6
4	Сложные редокс электроды	Например	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+}, Fe^{2+}   Pt$	$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$
		реакции протекают с участием других ионов и соединений и приводят не только к изменению степени окисления элемента, но и к изменению состава ионов.			
		Например	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	$Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+   Pt$	$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a^{8H^+}}{a_{Mn^{2+}}}$
5	Амальгамные электроды	- раствор металла в ртути (амальгама) в контакте с раствором, содержащим катионы этого металла.	$M^{z+} + ze \xrightarrow{Hg} M(Hg)$	$M^{z+}   M(Hg)$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}$



### Термодинамика электрохимических процессов.

ЭДС гальванического элемента зависит от температуры, математически эта зависимость определяется по уравнению

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

величина  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  называется температурным коэффициентом ЭДС.

Проводя измерения ЭДС при различных температурах, можно вычислить термодинамические величины по следующим уравнениям:

$$\Delta G = -EzF;$$

$$\Delta S = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p;$$

$$\Delta H = -EzF + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. Каков, согласно Международной конвенции, знак потенциала электродов в записанных следующим образом системах:

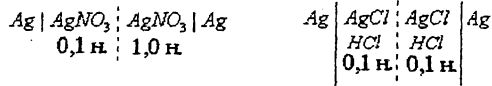
1.  $Mg | Mg^{2+} || H^+ | H_2(Pt)$ ;
2.  $Hg | Hg^{2+} || H^+ | H_2(Pt)$ ;
3.  $(Pt)H_2 | H^+ || Cu^{2+} | Cu$ ;
4.  $(Pt)H_2 | H^+ || Cd^{2+} | Cd$ .

Пользуясь табличными данными стандартных электродных потенциалов, проверить правильность записи.

№ 2. Написать, какие реакции протекают в стандартных условиях на электродах и в системах в целом:

1.  $(Pt)H_2 | H_2SO_4 || Hg_2SO_4 | Hg$
2.  $(Pt)H_2 | HBr | Br_2(Pt)$

№ 3. Расставьте знаки концентрационной цепи в следующих гальванических элементах:



№ 4. Дана схема газового элемента

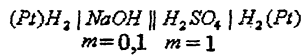


$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}; m(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/1000 г}; \gamma_{\pm} = 0,796; p_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ атм.}$$

Вычислите при 298 К потенциал хлорного электрода и ЭДС элемента в целом.

(Отв.:  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,440 \text{ В}; E = 1,505 \text{ В}$ ).

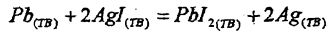
№ 5. Вычислите ЭДС гальванического элемента



при 298 К,  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ .

(Отв.:  $E = 0,758 \text{ В}$ ).

№ 6. Проводимая в гальваническом элементе реакция при 298 К



характеризуется следующими данными:

$$E = 0,21069 \text{ В}; \quad \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -1,38 \cdot 10^{-4} \text{ В/град.}$$

Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

(Отв.:  $\Delta G = -4,065 \cdot 10^7 \text{ Дж}; \Delta S = -2,664 \cdot 10^4 \text{ Дж/град}; \Delta H = -4,86 \cdot 10^6 \text{ Дж}$ ).

### Семинар № 16.

## Неравновесные электродные процессы. Кинетика электродных процессов

Практическое использование электрохимических систем (как химических источников тока или как электролитических ванн) всегда связано с электрохимическими реакциями, протекающими с конечной скоростью в одном направлении. Естественные электрохимические процессы, например, разрушение металлов под действием окружающей среды, также направлены и совершаются с заданной скоростью. Поэтому как в первом, так и во втором случаях электрохимические системы уже не находятся в состоянии равновесия, и их свойства значительно отличаются от свойств соответствующих равновесных систем.



### Рекомендуемая литература

- I. Стр. 572 – 599.
- II. Стр. 297 – 303; 309 – 314.



### Вопросы для подготовки

1. Приведите примеры известных вам неравновесных электродных процессов.
2. Сформулируйте и приведите математические формулы законов Фарадея.
3. Объясните физический смысл постоянной Фарадея. Как связаны между собой химический и электрохимический эквиваленты.
4. Объясните понятие «выход по току». Запишите математические формулы для расчета выхода по току через количество электричества и через количество прореагировавшего вещества.
5. Что такое поляризация, каковы причины поляризации электродов.
6. Запишите формулу для концентрационной поляризации, объясните значение каждой величины, входящей в это выражение.
7. Как можно рассчитать электрохимическую поляризацию?
8. Запишите уравнение Тейфеля в общем виде. От чего зависят константы  $a$  и  $b$ ? Как можно определить значения констант по поляризационным кривым?



## Методические рекомендации

Поскольку прохождение электрического тока через электрохимические системы связано с химическими превращениями, между количеством протекающего электричества и количеством прореагировавших веществ должна быть определенная зависимость. Она была открыта Фарадеем и получила свое выражение в первых количественных законах электрохимии, названных впоследствии **законами Фарадея**.

**I-ый закон Фарадея** устанавливает прямую пропорциональность между количеством прошедшего через систему электричества и количеством прореагировавшего вещества. Математически этот закон выражается уравнением:

$$\Delta m = k_s I t = k_s q,$$

где  $\Delta m$  - количество прореагировавшего вещества;  $k_s$  - некоторый коэффициент пропорциональности, который называется *электрохимическим эквивалентом*;  $q$  - количество электричества, равное произведению силы тока  $I$  на время  $t$ . Если  $q = It = 1$ , то  $\Delta m = k_s$ , т. е. электрохимический коэффициент представляет собой количество вещества, прореагировавшего в результате протекания единицы количества электричества.

**II-ой закон Фарадея** устанавливает, что при постоянном количестве прошедшего электричества массы прореагировавших веществ относятся между собой как их химические эквиваленты  $A$ :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = const.$$

Обобщенный закон Фарадея

$$\Delta m = \frac{I \cdot t \cdot A}{z \cdot F}.$$

Законы Фарадея являются наиболее общими и точными количественными законами электрохимии. Однако в большинстве случаев электрохимическому изменению подвергается меньшее количество данного вещества, чем следовало бы ожидать на основании законов Фарадея. Данные отклонения связаны с существованием параллельных и вторичных реакций, и для их учета было введено понятие **выхода по току**. Выход по току дает ту часть количества протекающего электричества, которая приходится на долю данной электродной реакции

$$B_T = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

или в процентах

$$B_T = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100\%,$$

где  $q_i$  - количество электричества, расходуемое на данную реакцию;  $\sum q_i$  - общее количество прошедшего электричества.

Можно также определить выход по току как отношение количества измененного вещества  $\Delta m_p$  к тому, которое должно было бы прореагировать, если бы весь ток расходовался только на данную реакцию  $\Delta m_r$ :

$$B_T = \frac{\Delta m_p}{\Delta m_r} \cdot 100\%.$$

На процесс электролиза существенно влияет плотность тока  $i$ , то есть величина тока  $I$ , приходящаяся на единицу рабочей поверхности электрода  $S$ . Обычно плотность тока выражают в  $A/cm^2$  или  $A/dm^2$ :

$$i = \frac{I}{S}.$$

Многие реакции электролиза не являются обратимыми. Наблюдаемый потенциал разложения превышает величину, вычисляемую из термодинамических данных. Само явление отклонения значения потенциала электрода под током от его равновесного значения получило название *поляризации*, а сам избыточный потенциал называют потенциалом перенапряжения (или просто перенапряжением)  $\eta$ :

$$\eta = \Delta\varphi = \varphi_r - \varphi_l,$$

где  $\varphi_l$  - потенциал электрода под током;  $\varphi_r$  - равновесный электродный потенциал.

Поляризация электродов может быть вызвана различными причинами. Поляризация, обусловленная уменьшением в процессе электролиза концентрации ионов, которые определяют потенциал у поверхности электрода, называется *концентрационной поляризацией*. Сдвиг потенциала, обусловленный концентрационной поляризацией равен

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{I}{I_d} \right),$$

где  $I$  - ток, проходящий через систему;  $I_d$  - ток диффузии;  $z$  - число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $F$  - постоянная Фарадея.

Для многих электрохимических процессов плотность тока  $i$  и перенапряжение  $\eta$  связаны между собой уравнением Тафеля

$$\eta = a + b \lg i (*),$$

где  $a$  и  $b$  - некоторые параметры, характеризующие данную систему. Величина  $b$  мало зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса; она приблизительно равна  $2 \cdot 2,30RT/zF$  (при  $z=1$  равна 0,116). Величина  $a$  существенно зависит от материала электрода.

Строго говоря, формула Тафеля неприменима при очень малых плотностях тока, так как из уравнения (\*) следует, что  $\eta = -\infty$  при  $i = 0$ , в то время как фактически  $\eta = 0$  при  $i = 0$ .



### Задачи для самостоятельного решения

№ 1. Вычислить количество  $PbO_2$ , которое выделится на аноде при электролизе соли свинца в азотнокислом растворе током силой 0,16 А в течение 45 мин.

(Отв.:  $m = 0,5356$  г).

№ 2. Сколько кислорода ( $см^3$ ) при н. у. должно выделиться на аноде, если на катоде отложилось 0,1324 г серебра при одной и той же силе тока?

(Отв.:  $V = 6,871$   $см^3$ )

№ 3. Электрический ток проходит последовательно через раствор медного купороса, а затем через раствор серной кислоты. Сколько гремучего газа ( $см^3$ ) при н. у. должно выделиться при электролизе серной кислоты, если на катоде, помещенном в раствор медного купороса, отложилось 0,1426 г меди?

(Отв.:  $V = 75,39$   $см^3$ )

№ 4. Вычислить катодную плотность тока на цилиндрическом электроде высотой 5 и диаметром 3 см при силе тока 0,4 А.

(Отв.:  $i = 0,0043$  А/ $см^2$ ).

№ 5. Металлический предмет общей поверхностью 100  $см^2$  требуется покрыть слоем никеля 0,2 мм. Плотность никеля 8,9 г/ $см^3$ . Какова плотность тока и сколько времени потребуется его пропускать при силе тока 3 А, если 10 % тока теряется в аппаратуре?

(Отв.:  $i = 3$  А/ $дм^2$ ; 6 ч 1 мин 20 с).

### Использованная литература

1. Полторацк О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991. 319 с.
2. Стройберг А. Г. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 2003. 527 с.
3. Курс физической химии. Т. I,II / Под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1973. 624 с.
4. Макарова Л. Л. Термодинамика химических процессов: Учеб. пособие для самоств. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Удм. ун-т, 1996. 240 с.
5. Макарова Л. Л. Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия: Учеб. пособие для самоств. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Удм. ун-т, 1998. 223 с.
6. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
7. Электрохимия: Учеб. пособие для фак. ун-тов. / Б. В. Дамаскин, О. А. Петрий. М.: Высш. шк., 1987. 295 с.
8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие для университетов и химико-технологических вузов. М.: Высш. шк., 1976. 375 с.
9. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
10. Эверн Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978. 214 с.
11. Рабочая тетрадь по физической химии. / Л. Л. Макарова, Е. О. Прокопенко, Н. Е. Дерябина. Ижевск: Удм. ун-т, 1998. 100 с.
12. Корнев В. И. Знаете ли вы химию? Ижевск: Персей, 1994. 101 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин. Ижевск: Удм. Ун-т, 1996. 43 с.
14. Краткий курс физической химии: Учеб. пособие. / Б. С. М. И. Менделев М.: ЧеРо, 1999. 232 с.
15. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. М.: Высш. шк., 1991. 527 с.
16. Лабовиц Л. Задачи по физической химии с решениями. М.: Мир, 1972. 443 с.
17. Парфенов Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: УЧПЕДГИЗ, 1960. 190 с.
18. Фок Н.В. Сборник задач по химической кинетике. М.: Высш. шк., 1982. 126 с.
19. Гамеева О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие для техникумов. М.: Высшая школа, 1980. 191 с.

20. Каргушинская А. И. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высшая школа, 1973. 224 с.
21. Физическая химия в вопросах и ответах / под ред. К. В. Топчиевой и Н. В. Федорович. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 264 с.
22. Методические указания и варианты контрольных работ по курсу «Физическая и коллоидная химия». М., 1979. 52 с.
23. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии: Учеб. пособие для химико-технологических вузов. / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадышка. М.: Высш. шк., 1988. 303 с.
24. Вовченко Г. И. Гальванические элементы. Новосибирск, 1968. 24 с.
25. Сборник задач по теоретической электрохимии. / Под. ред. Кукоза Ф. И. Новочеркасск, 1976. 140 с.
26. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие для пед. ин-тов. М.: Просвещение, 1978. 175 с.
27. Биргер Н. И. Задачи по электрохимии. Л., М.: ГОНТИ, 1939. 111 с.
28. Методические разработки к решению задач по общей химии. Кишнев, 1975. 112 с.
29. Формальная кинетика. Томск, 1997. 81 с.



<b>Содержание</b>
-------------------

В качестве предисловия.....	3
Памятка.....	6
<b>Основные законы термодинамики.....</b>	<b>7</b>
<u>Семинар № 1.</u> Первый закон термодинамики.....	9
<u>Семинар № 2.</u> Термохимия и закон Гесса.....	14
<u>Семинар № 3.</u> Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.....	18
<u>Семинар № 4.</u> Второе начало термодинамики. Энтропия.....	23
<u>Семинар № 5.</u> Характеристические функции.....	28
<u>Семинар № 6.</u> Определение направления химического процесса.....	33
<b>Учение о растворах.....</b>	<b>39</b>
<u>Семинар № 7.</u> Выражение концентрации растворов. Законы Генри и Рауля для идеальных и реальных растворов.....	41
<u>Семинар № 8.</u> Равновесные свойства растворов.....	46
<b>Поверхностные явления. Адсорбция.....</b>	<b>51</b>
<u>Семинар № 9.</u> Поверхностные явления. Адсорбция на однородных и неоднородных поверхностях.....	53
<b>Химическая кинетика.....</b>	<b>59</b>
<u>Семинар № 10.</u> Основные понятия химической кинетики.....	61
<u>Семинар № 11.</u> Экспериментальные методы определения константы скорости и порядка химической реакции.....	67
<u>Семинар № 12.</u> Кинетика сложных реакций.....	72
<u>Семинар № 13.</u> Зависимость скорости реакции от температуры.....	75
<b>Электрохимия.....</b>	<b>79</b>
<u>Семинар № 14.</u> Основные понятия электрохимии.....	81
<u>Семинар № 15.</u> Термодинамика электрохимических процессов. Электродвижущие силы, электродные потенциалы....	86
<u>Семинар № 16.</u> Неравновесные электродные процессы. Кинетика электродных процессов.....	98
<b>Литература.....</b>	<b>102</b>
<b>Содержание.....</b>	<b>104</b>

**Макарова Людмила Леонидовна,  
Овечкина Ольга Александровна**

**Семинары  
по  
физической химии**

Учебное пособие

*для студентов университетов  
специальности 011000 «Химия»*

Компьютерный набор О. А. Овечкина

Отпечатано с оригинал-макета заказчика

Подписано в печать 25.06.2004. Формат 60×84/16.  
Печать офсетная. Тираж 100 экз. Заказ № 1098.

Редакционно-издательский отдел УдГУ.  
Типография Удмуртского государственного университета  
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4.