

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт естественных наук
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНЫ,
ФОРМУЛЫ, КОНСТАНТЫ, БЛОК-СХЕМЫ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие



Ижевск
2023

УДК 54.5(075.8)

ББК 24.5я73

О-752

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим Советом УдГУ

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, профессор М.Д. Кривелев, ИМИТиФ УдГУ.

Составитель: Макарова Л.Л.

О-752 Основные понятия, термины, формулы, константы, блок-схемы по физической химии : учеб. пособие / сост. Л.Л. Макарова. – Ижевск : Удмуртский университет, 2023. – 102 с.

Учебное пособие представляет собой дополнение к курсу лекций по физической химии в виде блок-схем, основных понятий и терминов, содержит основные формулы для запоминания и некоторые константы, необходимые для решения задач по всем разделам физической химии. Курс физической химии разбит на следующие разделы: термодинамика химических процессов; химическое, фазовое и адсорбционное равновесия; кинетика химических процессов и катализ; электрохимия. Каждый раздел является отдельной главой пособия.

Адресовано бакалаврам специальности «Химия» направления «Фундаментальная и прикладная химия» института естественных наук (ИЕН) и бакалаврам института математики, физики и информационных технологий (ИМИТиФ) специальности «Химия, физика и механика материалов», будет полезно и для студентов других вузов и специальностей, изучающих физическую химию.

УДК 54.5(075.8)

ББК 24.5я73

© Л.Л. Макарова, сост., 2023

© ФГБОУ ВО «Удмуртский

государственный университет», 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА I. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	7
§1 Основные понятия и термины	8
§2 Первый закон термодинамики.....	12
§3 Термохимия.....	14
§4 Второй закон термодинамики. Энтропия.....	16
§5 Термодинамические потенциалы, или характеристические функции	19
§6 Фазовые превращения индивидуальных веществ	23
ГЛАВА II. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	25
§1 Способы выражения концентрации растворов.....	25
§2 Химические потенциалы. Уравнение Гиббса-Дюгема	26
§3 Давление насыщенного пара. Закон Генри. Закон Рауля	27
§4 Равновесие жидкость-пар в бинарной системе.....	27
§5 Колигативные свойства растворов.....	29
ГЛАВА III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	30
§1 Общие понятия.....	30
§2 Закон действующих масс	30
§3 Влияние внешних факторов на смещение химического равновесия	32
3.1 Влияние температуры. Уравнение изобары	32
3.2 Влияние давления. Уравнение Вант-Гоффа.....	32
ГЛАВА IV. ГЕТЕРОГЕННОЕ (ФАЗОВОЕ) РАВНОВЕСИЕ	33
§1 Правило фаз Гиббса.....	33
§2 Диаграммы состояния	33
2.1 Однокомпонентные системы	34
2.2 Двухкомпонентные системы	37
2.2.1 Построение кривых охлаждения. Диаграмма состояния	38
2.2.2 Диаграммы состояния системы с образованием химического соединения.....	41
2.2.3 Твердые растворы	43
2.3 Трехкомпонентные системы.....	47
ГЛАВА V. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ	49
§1 Основные понятия	49
§2 Изотермы адсорбции	50
2.1 Изотерма Генри.....	50

2.2 Изотерма Лэнгмюра.....	51
2.3 Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ	52
2.4 Изотерма Фрумкина.....	53
2.5 Изотерма Темкина	53
2.6 Изотерма Фрейндлиха	54
ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	54
§1 Основные понятия: скорость химической реакции, порядок, молекулярность основной постулат	54
§2 Кинетическая классификация простых необратимых реакций целого порядка	55
2.1 Реакции нулевого порядка	55
2.2 Реакции первого порядка	56
2.3 Реакции второго порядка	57
2.4 Реакции n-го порядка.....	58
§3 Экспериментальные методы определения порядка	60
§4 Кинетика сложных реакций.....	61
4.1 Обратимые реакции	61
4.2. Параллельные реакции	62
4.3 Последовательные реакции.....	63
§5 Теоретические представления химической кинетики	64
5.1 Влияние температуры на скорость химических реакций	64
5.2 Теория активных столкновений (ТАС).....	66
5.3 Теория активированного комплекса (ТАК).....	67
5.4 Теория мономолекулярных реакций.....	69
5.5 Кинетика реакций в растворах. Солевые эффекты.....	70
5.6 Фотохимические реакции	72
5.7 Цепные реакции	75
§6 Катализ.....	76
6.1 Гомогенный катализ	77
6.2 Гетерогенный катализ	79
ГЛАВА VII. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	81
§1 Термодинамика растворов электролитов	81
1.1 Возникновение скачков потенциала на границах фаз.....	83
1.2 Строение двойного электрического слоя	84

§2 Электропроводность растворов электролитов.....	86
§3 Электрохимические цепи.....	90
3.1 Классификация цепей.....	90
§4 Классификация электродов	92
§5 Электродные потенциалы	94
§6 Химические источники тока.....	95
ГЛАВА VIII. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	96
§1 Поляризация электродов.....	96
1.1 Концентрационная поляризация	97
1.2 Электрохимическая поляризация.....	97
1.3 Перенапряжение. Уравнение Тафеля.....	98
1.4 Теории водородного перенапряжения	100
ПРИЛОЖЕНИЯ	101
Приложение 1.....	101
Приложение 2.....	101
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	102

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основе учебного пособия лежит курс лекций по физической химии. Это основной двухсеместровый курс специальностей «Химия» (ИЕН), «Химия, физика, механика материалов» (ИМИТиФ) и направления «Фундаментальная и прикладная химия» (ИЕН), большой по объему. Кроме лекций включает практические и лабораторные работы. Для самостоятельной работы студентов это учебное пособие будет помощником в понимании, освоении и формировании профессиональных компетенций, прописанных в ФГОС последних поколений.

Данное пособие возникло на основании уже имеющихся учебных пособий автора, изданных ранее. Это «Термодинамика химических процессов», «Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия», «Химическая кинетика и катализ» и изданные в соавторстве «Семинары по физической химии», «Краткий справочник физико-химических величин», «Рабочая тетрадь по физической химии», и будет дополнением к ним.

Физическая химия – это наука, которая изучает физико-химические закономерности между химическим составом вещества и их свойствами.

Основные «классические» разделы физической химии: Химическая термодинамика (Термохимия); Учение о растворах; Химическое равновесие; Фазовое равновесие; Адсорбционное равновесие; Химическая кинетика и катализ; Электрохимия.

Основные понятия, формулы, составленные блок-схемы, основные константы даны именно по этим разделам в виде отдельных глав.

Выражаю искреннюю благодарность студенту ИМИТиФ Латыпову Т. И. за помощь при подборе материала для этого учебно-методического пособия и при подготовке пособия к изданию – компьютерная верстка оригинал-макета.

ГЛАВА I. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Будем исходить из того, что выводы и соотношения термодинамики можно сформулировать на основе двух постулатов (исходных положений) и трех законов (начал).

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц.

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют **релаксацией**. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации, он утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена. В классической равновесной термодинамике, которую мы и будем изучать, **вообще нет понятия времени**.

Второе исходное положение, или **нулевой закон термодинамики** описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Второй постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемой **температурой**. Таким образом, нулевой закон – это постулат о существовании температуры [1].

Законы термодинамики

Закон сохранения энергии – энергия не создается и не разрушается; при всех процессах и явлениях суммарная энергия всех частей материальной системы, участвующих в данном процессе, не увеличивается и не уменьшается, оставаясь постоянной.

Первый закон термодинамики – прирост внутренней энергии при бесконечно малых изменениях параметров состояния системы есть полный дифференциал функции состояния; вечный двигатель первого рода невозможен, так как невозможно создать такую машину, которая производила бы работу без подведения энергии извне.

Второй закон термодинамики – единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого

тела к более нагретому (Клаузиус); единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу (Томсон, Кельвин); невозможно построить периодически действующую тепловую машину, вся деятельность которой сводилось бы к производству механической работы и соответствующему охлаждению резервуара (Планк, Кельвин).

Третий закон термодинамики – энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю:

$$S_0 = 0$$

§1 Основные понятия и термины

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. **Химическая термодинамика** – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, физических процессов, например, фазовые переходы, и разных процессов в растворах.

Термодинамическая система – это объект изучения термодинамики, это материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой границы и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта. Термодинамические системы классифицируют.

Классификация термодинамических систем:

1. По характеру взаимодействия с окружающей средой (ОС):

- а). **Открытые.** Это системы, которые обмениваются с ОС веществом и энергией;
- б). **Закрытые.** Это системы, которые обмениваются с ОС только энергией, но нет обмена веществом;
- в). **Изолированные.** Это системы, где нет обмена ни веществом, ни энергией.

2. По наличию или отсутствию границы раздела фаз:

- а). **Гомогенная система** – это система, где между частями систем нет поверхности раздела, а параметры одинаковы в любых точках, т. е. – это одна фаза (газ или жидкость);
- б). **Гетерогенная система** – это система, у которой части системы разделены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение

некоторых свойств, т.е. это несколько фаз, разделенных друг от друга поверхностью системы, например, (г/ж, г/тв, ж/тв. и др.).

3. По характеру изменения параметров системы:

а). **Равновесная** – все характеристики системы постоянны, нет потока вещества и энергии.

б). **Неравновесная** – такая система, когда бесконечно малое воздействие на нее вызывает конечные изменения, которые не исчезают при устранении этих воздействий.

Далее рассмотрим еще некоторые определения.

Состояние системы – это совокупность всех физических и химических свойств системы.

Термодинамические параметры характеризуют состояние системы, за которые принимают экспериментально измеряемые.

а) **Интенсивные свойства (параметры) системы** – такие, которые не зависят от массы и которые выравниваются при контакте систем. Это температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал. Они определяются природой системы и свойствами аддитивности не обладают. Их называют *основными параметрами состояния*.

б) **Экстенсивные свойства системы** – это свойства, зависящие от массы системы и не поддающиеся непосредственному измерению, называют *функциями* основных параметров состояния (функции состояния). Это внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы.

Функции состояния – это такие функции, которые зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Окружающая среда – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой. Принято считать, что окружающая среда имеет такой большой размер, что отдача или приобретение теплоты не изменяет ее температуру. Окружающая среда, как и система, обладает соответствующими свойствами, т.е. параметрами. Они по сравнению с параметрами системы являются внешними. Из внешних параметров обычно учитывается только два: давление (P) и температура (T). Давление связано с работой, которую совершает система или которая совершается над системой, а температура обуславливает тепловой обмен [2].

Термодинамический процесс – это всякое изменение параметров состояния, характер которого может быть различным в зависимости от величины и условий внешних воздействий.

Классификация термодинамических процессов:

1. По параметру, сохраняющему постоянное значение:

- а). **Изотермический.** $T = \text{const}$;
- б). **Изохорно-изотермический.** $T, V = \text{const}$;
- в). **Изохорный.** $V = \text{const}$;
- г). **Изобарный.** $P = \text{const}$;
- д). **Изобарно-изотермический.** $T, P = \text{const}$;
- е). **Адиабатный.** $Q = \text{const}$ (нет теплового обмена).

2. По обратимости (возможности вернуть систему в исходное состояние):

- а). **Обратимый процесс** – это такой процесс, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений. Можно провести в прямом и обратном направлении, не вызвав изменений в окружающей среде.
- б). **Необратимый, или неравновесный процесс** – это такой процесс, когда в результате процесса невозможно вернуть и систему, и ее окружение к первоначальному состоянию. Вернуть системы в исходное состояние можно только ценой изменений в окружающей среде.
- в). **Квазистатические, или равновесные процессы** – это такие процессы, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил, которые характеризуют состояние равновесия – это интенсивные параметры. Равновесному процессу свойственны максимальная работа и обратимость. Переход из одного состояния в другое и обратно происходит через последовательность одних и тех же состояний. Изменений в окружающей среде нет.

3. По соотношению начального и конечного состояний системы:

- а). **Круговой** (циклический). В ходе процесса система возвращается в исходное состояние.
- б). **Некруговой**. Начальное и конечное состояние системы отличаются друг от друга.

4. По затрачиванию энергии:

- а) **Самопроизвольные** – это такие процессы, для осуществления которых не затрачивают энергию.
- б) **Несамопроизвольные** – это такие процессы, которые требуют для своего протекания затраты энергии извне.

Термодинамические функции разделяют на:

- а). **Функции состояния**, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, которым это состояние достигнуто. Примеры: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F , объем V , давление P , температура T .
- б) **Функции перехода** – это такие функции, значения которых зависят от пути, по которому происходит изменение системы. Примеры: теплота Q , работа A (w).

Функции состояния f характеризуются следующими свойствами:

- бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df)
- в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется $\oint df = 0$.

В отличие от этого **функции перехода** обладают таким свойством:

изменение функции перехода при переходе из состояния 1 в состояние 2 зависит от пути, и бесконечно малое изменение функции перехода является неполным дифференциалом, и обозначается δf (дельта f).

Из постулатов термодинамики следует, что при равновесии внутренние переменные термодинамической системы являются функциями внешних переменных и температуры. Отсюда следует вывод о существовании **уравнения состояния** термодинамической системы. Самым простым уравнением состояния описывается **идеальный газ** – совокупность не взаимодействующих частиц точечного размера: $pV = nRT$, где R –

универсальная газовая постоянная, или $pV_m = RT$, где $V_m = \frac{V}{n}$ – мольный объем газа. Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа.

§2 Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики – это фактически закон сохранения и превращения энергии. Он утверждает, что:

Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая внутренней энергией, U . Энергия изолированной системы постоянна.

В закрытой и открытой системе энергия может изменяться за счет:

- а) совершения работы A над окружающей средой (или среды над системой);
- б) обмена теплотой Q с окружающей средой. Математическое выражение I закона термодинамики:

$\Delta U = A + Q$ (интегральная форма) или

$dU = \delta A + \delta Q$ (дифференциальная форма), где буква δ (дельта) в уравнении отражает тот факт, что A и Q – функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом, в отличие от внутренней энергии U . В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии – [Дж].

Согласно рекомендациям ИЮПАК, принято считать положительной теплоту, полученную системой от окружающей среды, и положительной считать работу, произведенную самой системой. Это **термодинамическая система знаков**. Если энергия системы увеличивается, то $\Delta U > 0$.

В общем случае энергия системы складывается из:

- кинетической энергии движения системы в целом;
- потенциальной энергии, обусловленной положением системы во внешнем силовом поле;
- внутренней энергии.

Обычно в химической термодинамике рассматриваются неподвижные системы в отсутствие внешних полей. В этом случае полная энергия системы равна ее **внутренней энергии**, которая складывается из:

- кинетической энергии молекулярного движения;
- энергии межмолекулярных взаимодействий (притяжения и отталкивания составляющих систему частиц);
- энергии, эквивалентной массе покоя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна;
- энергии излучения.

В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния, их значения зависят от типа (пути) процесса.

Работа – это упорядоченная форма передачи энергии, а **теплота** – неупорядоченная форма передачи энергии, связанная с хаотическим движением частиц.

Существуют **разные виды работы**: механическая, электрическая, изменения поверхности, химическая. Бесконечно малую работу можно представить как произведение обобщенной силы (фактора интенсивности) на изменение обобщенной координаты (фактора экстенсивности-емкости), например:

$\delta A_{\text{мех.}} = p dV$ – механическая работа (работа расширения газа).

$\delta A_{\text{эл.}} = \varphi dq$ – электрическая работа, (где φ – эл. потенциал, q – заряд).

$\delta A_{\text{пов.}} = \sigma d\Omega$ – работа изменения поверхности (где σ – поверхностное натяжение, Ω – площадь поверхности).

$\delta A_{\text{хим.}} = \mu_i dn$ – химическая работа, (где μ_i – химический потенциал, n – количество вещества).

Сумму всех видов работы, за исключением механической работы, называют полезной работой и обозначают $\delta A'$. Тогда дифференциальная форма I закона термодинамики записывается так: $dU = \delta Q + p dV + \delta A'$.

Существует еще одна формулировка I закона термодинамики. Если бы энергия изолированной системы могла бы увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то можно было бы сконструировать **вечный двигатель I рода** – машина, производящая работу без затраты энергии. Однако:

Вечный двигатель I рода, или перпетуум-мобиле I рода, невозможен.

Выражение **I закона термодинамики** для различных процессов преобразуется так:

а) Изотермический процесс **$T = \text{const}$** .

Внутренняя энергия является функцией T :

$dU = c_V dT$, где c_V – изохорическая теплоемкость. Если $dT = 0$, то и $dU = 0$, тогда $\delta Q = \delta A$, т.е. $Q = A$. Вся полученная системой теплота превращается в работу расширения. Для 1 моль газа $p = \frac{RT}{V}$, и после интегрирования дифференциальной формы I закона термодинамики получим:

$$A = Q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1};$$

б) изохорический процесс **$V = \text{const}$** . Работа расширения $\delta A = p dV = 0$, и $\delta Q = dU$, или $Q_V = \Delta U$, т.е. вся теплота расходуется на изменение внутренней

энергии системы, а $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$, если C_V не зависит от температуры и является постоянной величиной;

в) изобарический процесс $p = \text{const}$. $\delta Q = du + pdV$, если полезная работа не совершается $\delta A' = 0$. При интегрировании $Q_p = \Delta(U + pV)$, где $(U + pV) = H$ – общий запас энергии системы обозначается буквой $\langle\langle H \rangle\rangle$ и называется **энтальпией**. Энтальпия, как и внутренняя энергия является функцией состояния и зависит от температуры: $dH = C_p dT$, если $C_p = \text{const}$, $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$, где C_p – изобарная теплоемкость;

г) адиабатический процесс. $\delta Q = 0$, и $A = -\Delta U$, т.е. система выполняет работу расширения за счет убыли внутренней энергии. Отсюда $A = C_V(T_1 - T_2)$.

§3 Термохимия

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций.

Тепловой эффект – это количество энергии, которое поглощается или выделяется в ходе химической реакции при следующих условиях:

а) реакция протекает при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$;

б) полезная работа не совершается $\delta A' = 0$, система совершает только механическую работу.

Закон Гесса – основной закон термохимии: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее проведения, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции. Тепловой эффект в зависимости от условий проведения реакции записывают так: $Q_V = \Delta U$ или $Q_p = \Delta H$. С точки зрения **термохимии** теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. для экзотермической реакции, и в термохимическое уравнение (ТХУ) реакции она записывается со знаком «+», а для эндотермической реакции теплота поступает из окружающей среды в термодинамическую систему – в химическую реакцию, и считается отрицательной, в ТХУ записывается со знаком «-». Это называется **термохимической системой знаков** теплового эффекта, т.е. за точку отчета выбрана **окружающая среда**. Таким образом,

Термодинамическая система знаков теплового эффекта рассматривает, что происходит с термодинамической системой, и она противоположна термохимической системе. Для экзотермической реакции тепловая энергия выделяется из системы, и $\Delta_r H < 0$ или $\Delta_r U < 0$ (тепловые эффекты записываются рядом с уравнением реакции). Для эндотермической реакции

тепловая энергия поступает из окружающей среды в термодинамическую систему, и $\Delta_r H > 0$ или $\Delta_r U > 0$.

Тепловые эффекты зависят в общем случае от температуры и давления, поэтому для термохимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям, т. е. стандартизированы. **Стандартные состояния** обозначают надстрочным индексом «0». За стандартные условия приняты $T=298\text{K}$, $p=1,013 \cdot 10^5$ Па.

Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартном состоянии, называют **стандартной энтальпией реакции** и обозначают $\Delta_r H^0$.

Для термохимических расчетов используют следствия из закона Гесса.

Следствие 1. Стандартная энтальпия реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^0 = \sum v_j \Delta_f H_{(\text{прод.})}^0 - \sum v_i \Delta_f H_{(\text{реаг.})}^0$$
, где $\Delta_f H^0$ – **стандартная энтальпия образования** (<<f>> обозначает <<formation>>) – это изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях. Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна нулю при любой температуре; v_j и v_i – стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов соответственно.

Следствие 2 чаще используют для расчета тепловых эффектов реакций с органическими веществами по **стандартной теплоте сгорания** $\Delta_c H^0$ (индекс <<C>> означает <<combustion>>) – это изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом. Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2 , водорода до H_2O (ж), для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты окисления.

Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_c H_{(\text{реаг.})}^0 - \sum v_j \Delta_c H_{(\text{прод.})}^0$$

Энтальпию химической реакции можно также рассчитывать по разности энергий разрываемых и образующихся химических связей. **Энергией связи** A – B называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние: $AB_{(г)} = A_{(г)} + B_{(г)}$. Энергия связи всегда положительна.

Большинство термодинамических данных в справочниках приведено при температуре 298 К.

Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют **уравнение Кирхгофа**:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p \text{ (дифференциальная форма),}$$

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int \Delta_r C_p dT \text{ (интегральная форма),}$$

где $\Delta_r C_p = \sum \nu_j C_{p(\text{прод.})} - \sum \nu_i C_{p(\text{реак.})}$ – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Если разница $(T_2 - T_1)$ невелика, то можно принять, что $\Delta C_p = \text{const}$. При большой разнице необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta_r C_p$ от T . В отличие от теплоемкостей участников реакции, разность ΔC_p может быть и положительной, и отрицательной. Именно этим и определяется вид зависимости теплового эффекта реакции ΔH от температуры.

Теплоемкость – это экспериментально определяемая величина. В справочниках обычно табулируют значение мольной теплоемкости с шагом в 100 К либо приводят C_p при 298 К и коэффициенты полинома $C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} + dT^3 + \dots$, описывающего ее зависимость от температуры. Число варьируемых параметров зависит от точности имеющихся данных и ширины исследуемого температурного интервала.

Разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе расширения. Согласно уравнению состояния идеальных газов Менделеева-Клапейрона, $pV = nRT$, откуда $p\Delta V = \Delta nRT$, где Δn – изменение числа молей газообразных участников реакции, которая рассчитывается следующим образом $\Delta_r n = \sum \nu_j C_{p \text{ прод.}(г)} - \sum \nu_i C_{p \text{ иск.}}$, тогда $Q_p - Q_V = p\Delta V = \Delta nRT$. Если в реакции участвуют только твердые и жидкие вещества, то $\Delta n = 0$, и $Q_p = Q_V$. В других случаях Δn может быть больше или меньше нуля, и соответственно Q_p может быть больше или меньше Q_V .

§4 Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики определяет энергетический баланс различных процессов, в том числе химических реакций.

Второй закон термодинамики позволяет предсказать, при каких условиях процесс возможен, и каким будет его результат при заданных условиях.

Существует несколько эквивалентных формулировок этого закона. Для практического использования удобна следующая:

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S). При протекании в изолированной системе обратимых (равновесных) процессов эта функция остается постоянной, а при необратимых (самопроизвольных) – увеличивается, т.е. $dS_{(U,V,n)} \geq 0$. Это значит, что в ходе самопроизвольного процесса в изолированной системе, которая характеризуется постоянством внутренней энергии U , объема V , количества вещества n , энтропия увеличивается, достигает своего максимума и при наступлении равновесия не меняется. Размерность энтропии [энергия/температура], т.е. [Дж*К⁻¹], и в справочных изданиях приводятся мольные величины [Дж * К⁻¹ * моль⁻¹].

Понятие энтропии введено в термодинамику Р. Клаузиусом. **Неравенство Клаузиуса:**

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

связывает изменение энтропии с количеством теплоты δQ , которым система обменивается с окружением при температуре T , где знак равенства относится к (равновесным, обратимым) процессам, а знак неравенства – необратимым процессам.

Абсолютное значение энтропии, полученное из математического выражения второго закона термодинамики для равновесных процессов:

$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0$, известно с точностью до постоянной интегрирования S_0 , а она устанавливается **третьим законом термодинамики**, или **постулатом Планка**:

При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю. $S_0 = 0$.

Справедливость постулата Планка подтверждается статистическим толкованием понятия <<энтропия>>. **Статистическое толкование энтропии** основано на том, что обратимые процессы в термодинамике вызваны переходом системы в более вероятное состояние, поэтому энтропия связана с термодинамической вероятностью W – это число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию системы, и $S = K \ln W$, где K – постоянная Больцмана ($K = \frac{R}{N_A}$), а формулу $S = K \ln W$ называют **формулой Больцмана**.

С увеличением числа молекул, температуры и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность (W) резко увеличивается, поэтому

для обычных молекулярных систем при повышении температуры и разупорядоченности энтропия возрастает. Верно и обратное.

Расчет изменения энтропии в различных процессах:

а) Нагревание или охлаждение 1 моль вещества при $p = \text{const}$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обгр.}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT,$$

если C_p не зависит от температуры в интервале $T_1 - T_2$, то $C_p = \text{const}$

и $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$, если теплоемкость зависит от температуры и описывается

рядом $C_p = a + bT + c'T^{-2}$, то, подставив C_p и проинтегрировав, получим

$$\Delta S = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Если нагревание или охлаждение происходит при $V = \text{const}$, то во всех приведенных выше формулах расчета $\Delta S C_p$ надо заменить на C_V ;

б) Изотермическое расширение или сжатие:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где n – количество вещества;

в) Фазовые переходы:

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной $T_{\text{ф.п.}}$, теплоту фазового перехода при постоянном давлении обозначают $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, тогда

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

г) Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

где n_1 и V_1 – количество и объем первого газа; а n_2 и V_2 – количества и объем второго газа;

д) Изменение энтропии при химической реакции:

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_j S_{j(\text{прод.})}^0 - \sum \nu_i S_{i(\text{реак.})}^0.$$

Стандартная энтропия реакции – это разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимость теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуру и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия одного моль газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих [1]:

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(г)}}{T} dT.$$

В справочниках обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К или табулируют значение S^0 с шагом по температуре 100 К.

§5 Термодинамические потенциалы, или характеристические функции

Функция называется характеристической, если все термодинамические свойства системы могут быть выражены через нее и ее частные производные по соответствующим переменным.

Объединим I и II законы в дифференциальном виде, т.е. выражение II закона $\frac{\delta Q}{T} = dS$ запишем $\delta Q = TdS$ и подставим в первый закон $\delta Q = dU + pdV$.

Получим **объединенный закон термодинамики**:

$$TdS = dU + pdV + \delta A'.$$

Будем фиксировать пару независимых переменных:

1) $S, V = const$, тогда $-dU = \delta A'$, т.е.

$$-\Delta U_{(S,V)} = A'.$$

При изохорно-изоэнтروпийных условиях полезная работа равна убыли внутренней энергии. Значит самопроизвольный процесс будет протекать при $\Delta U < 0$. При достижении равновесия внутренняя энергия будет минимальной и не изменяться $\Delta U = 0$. Из объединенного закона возьмем частные производные и получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Через частные производные получены параметры системы.

2) $S, p = const$. Вместо U подставим $(H-pV)$, т.к. энтальпия $H=U+pV$.

$$TdS = dH - pdV - Vdp + \delta A' = dH - Vdp + \delta A'.$$

$$\text{Тогда } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = -V$$

Эти 4 уравнения частных производных называются **соотношениями Максвелла**.

Хотя эти характеристические функции U и H содержат в себе термодинамическую информацию о системе, но они не удобны для практического использования, т.к. энтропию нельзя измерить и контролировать в ходе какого-то процесса. Поэтому встает задача перехода от одних переменных к другим, экспериментально измеримым с условием сохранения характеристичности функции.

3) $p, T = \text{const}$. При изобарно-изотермических условиях Гиббсом предложена новая характеристическая функция $G = H - TS$ и названа **свободная энергия Гиббса**. Также $-\Delta G = A'_{\text{max}}$. В самопроизвольном процессе $\Delta G < 0$, при наступлении равновесия G достигает минимальной величины и $\Delta G = 0$.

Решая объединенное уравнение термодинамики, можно получить еще частные производные, т.е. еще 2 уравнения Максвелла:

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

4) $V, T = \text{const}$. При изохорно-изотермических условиях Гельмгольцем предложена характеристическая функция $F = U - TS$ и названа свободная энергия Гельмгольца. $-\Delta F = A'_{\text{max}}$. В самопроизвольном процессе $\Delta F < 0$, при равновесии $\Delta F = 0$.

Еще 2 уравнения Максвелла:

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

Всего получено 8 уравнений Максвелла.

Уравнения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

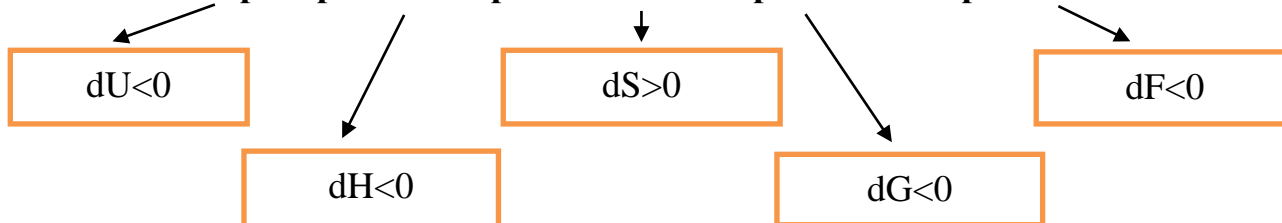
Итак, подведем итог, для удобства поместив все рассмотренные характеристические функции в таблицы и блок-схемы.

Таблица 1

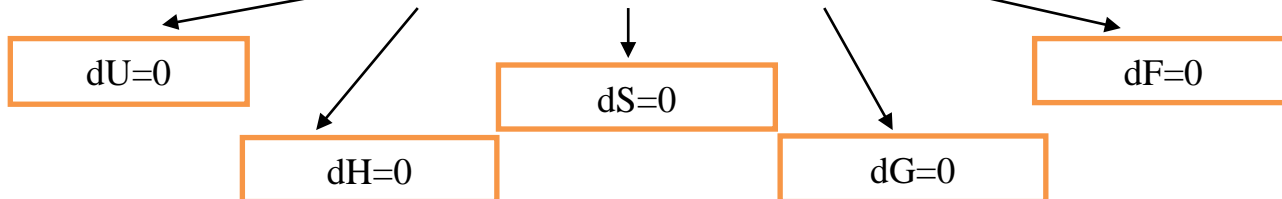
Характеристические функции

Внутренняя энергия	Энтальпия	Энтропия	Энергия Гиббса	Энергия Гельмгольца
U	H=U+pV	термодинамическая функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен $dS=\delta Q/T$	G=H-TS	F=U-TS
сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения V,S=const	общий запас энергии системы p,S=const	U,V=const	свободная энергия системы, идущая на совершение полезной работы при p,T=const	свободная энергия системы, идущая на совершение полезной работы при V,T=const

Критерии самопроизвольного протекания процесса



Равновесное состояние системы



Термодинамическим потенциалом принято называть величину, непосредственно связанную с полезной работой термодинамической системы. Поэтому характеристические функции по-другому называют, термодинамическим потенциалом с указанием при каких условиях он используется:

G – изобарно-изотермический потенциал,

F – изохорно-изотермический потенциал,
H – изобарно-изоэнтروпийный потенциал,
U – изохорно-изоэнтروпийный потенциал.

По их убыли определяют максимальную полезную работу обратимого процесса.

Наибольшее значение в практических термодинамических расчетах имеют два последних потенциала – энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G, т.к. их естественные переменные наиболее удобны для измерения и фиксирования в ходе химических превращений. Они имеют и дополнительный физико-химический смысл. Их убыль при обратимом процессе равна максимальной работе, которую может совершить термодинамическая система в определенных условиях.

Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в различных процессах:

1) При химической реакции:

а). Если реагенты и продукты реакции находятся при одинаковой температуре T, то, исходя из определения энергии Гиббса $G=H-TS$, $\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$ – это уравнение Гиббса-Гельмгольца, и тогда рассчитывают сначала тепловой эффект реакции при температуре T, используя уравнение Кирхгофа $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$, решив его в необходимом приближении, затем рассчитывают $\Delta_r S_T$, как показано выше, и рассчитывают ΔG_T . Если реакция протекает в стандартных условиях, то

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0;$$

б). Аналогично тепловому эффекту (следствие из закона Гесса) ΔG_r^0 можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ реагентов и продуктов (взять из справочника):

$$\Delta_r G^0 = \sum v_j \Delta_f G^0_{(\text{прод.})} - \sum v_i \Delta_f G^0_{(\text{реак.})}.$$

в). Если известна константа равновесия K_p химической реакции, то

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

г). Изменение энергии Гельмгольца химической реакции между идеальными газами связано с энергией Гиббса соотношением:

$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta v_i RT$, где Δv_i – изменение количества газообразных веществ в ходе реакции.

Для реакций в конденсированной фазе при небольших давлениях можно принять, что

$$\Delta_r G \approx \Delta_r F.$$

§6 Фазовые превращения индивидуальных веществ

Вещества, образующие термодинамическую систему, в зависимости от внешних условий (давление, температура) могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. При изменении внешних условий возможен переход вещества из одного агрегатного состояния в другое – **фазовое превращение**: а). **Плавление** – это переход $тв \rightarrow ж$, б). **Испарение** – переход $ж \rightarrow пар$, сублимация $тв \rightarrow пар$, и обратные процессы – соответственно а') $ж \rightarrow тв$ – **отвердевание**, б') $Пар \rightarrow ж$ – конденсация, в') $Пар \rightarrow тв$ – десублимация. Это **фазовые переходы I рода**.

Уравнение фазового перехода – **уравнение Клапейрона**:

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T\Delta V_m}$, где $\Delta H_{ф.п.}$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода; T – температура фазового перехода = const; ΔV_m – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для процессов испарения и сублимации (возгонки) используют **уравнение Клапейрона-Клаузиуса**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}}{TV_{пар.}} \text{ или } \frac{d \ln p}{p} = \frac{\Delta H_{исп.}}{RT^2} dT, \text{ после интегрирования получаем}$$

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

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения связаны соотношением:

$$\Delta H_{субл.} = \Delta H_{пл.} + \Delta H_{исп.}.$$

Для неполярных жидкостей энтальпию испарения приближенно можно оценить по **правилу Трутона**: мольная энтропия испарения в нормальной точке кипения $T_{кип}$ (при 1 атм.) приблизительно постоянна и равна:

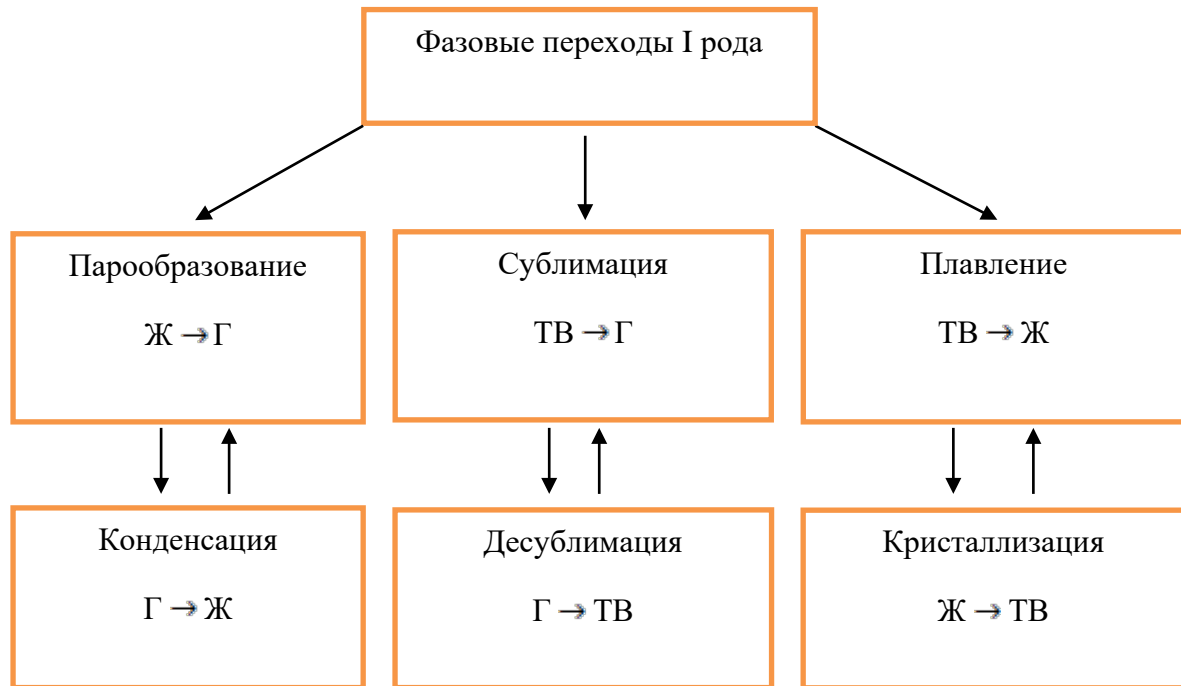
$$\Delta S_{исп.} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип}} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}.$$

Фазовый переход I рода – это переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, при котором скачкообразно изменяются мольный объем и мольная энтропия.

Фазовый переход II рода – это переходы вещества, связанные с изменением симметрии кристаллической решетки, превращение

ферромагнитных веществ в парамагнитное состояние, переход в сверхпроводящее состояние и др. При этом происходит скачкообразное изменение таких параметров как теплоемкость, вязкость, коэффициент объемного расширения, намагниченность, электропроводность и др.

Фазовые превращения индивидуальных веществ



Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1) = T \frac{dp}{dT} \Delta V$$

ГЛАВА II. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Общие сведения о растворах:

Растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие как минимум из двух компонентов.

Истинный раствор – однородный раствор, в котором одно вещество распределено в среде другого в виде молекул или ионов, между которыми нет взаимодействий.

Коллоидный раствор – неоднородный, микрогетерогенный раствор, частицы которого образованы большим числом молекул.

Компоненты раствора – вещества, составляющие раствор.

Растворитель – компонент, содержащийся в растворе в большем объеме, чем остальные.

Растворенные вещества – все компоненты раствора, кроме растворителя.

§1 Способы выражения концентрации растворов

Массовая доля растворенного вещества В – равна отношению массы растворенного вещества m_B к массе раствора (m_p), безразмерная или в %:

$$\omega_i = \frac{m_B}{m_p} * 100\%.$$

Молярная (молярная) доля растворенного вещества В – равна отношению количества этого вещества (n_B) к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i}.$$

Объемная доля растворенного вещества В – равна отношению объема растворенного вещества V_B к объему всего раствора V_p :

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_p}.$$

Молярная концентрация вещества В – отношение количества растворенного вещества V_k к объему раствора (V_p), моль/м³, моль/л:

$$C_{M(B)} = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{M_B V_p}.$$

Молярная концентрация эквивалентов – отношение количества эквивалентов вещества $V n_{\text{ЭК}}(B)$ к объему раствора V_p экв/м³, экв/л:

$$C_{\text{ЭК}}(B) = \frac{n_{\text{ЭК}}(B)}{V_p} = \frac{m_B z_B}{M_B V_p}.$$

Моляльность вещества В в растворе – отношение количества растворенного вещества В к массе растворителя m_S , моль/кг:

$$C_m(B) = \frac{n_B}{m_S}.$$

§2 Химические потенциалы. Уравнение Гиббса-Дюгема

Химический потенциал – это прирост изохорного (при постоянном объеме или изобарного (при постоянном давлении) потенциалов при добавлении одного моль какого-либо i -го компонента к бесконечно большому количеству раствора, находящемуся при постоянных температуре и количествах всех других компонентов раствора (n_j):

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

Уравнение Гиббса-Дюгема:

$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1$, где n_1 – количество компонента 1, n_2 – количество компонента 2, $d\mu_1$ и $d\mu_2$ – изменение химического потенциала соответственно компонентов 1 и 2.

Условие химического равновесия: При достижении процессом равновесия алгебраическая сумма произведения химического потенциала компонентов на изменение их числа молей равна нулю:

$$\sum \mu_i dn_i = 0;$$

Условие для самопроизвольно протекающих процессов: алгебраическая сумма произведений химического потенциала компонентов на изменение числа их моль меньше нуля:

$$\sum \mu_i dn_i < 0.$$

§3 Давление насыщенного пара. Закон Генри. Закон Рауля

Насыщенный пар – пар, находящийся в равновесии с жидкостью при данных температуре и давлении.

Давление насыщенного пара – давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью при $T = \text{const}$.

Закон Генри. Парциальное давление пара летучего растворенного вещества В пропорционально его мольной доле X_B :

$$p_B = k * X_B.$$

Закон Рауля. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле нелетучего растворенного вещества В (второго компонента), растворитель А:

$$X_B = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}, \text{ где } p_A^0 - \text{давление насыщенного пара над чистым растворителем}$$

А; p_A – давление насыщенного пара растворителя над раствором; X_B – мольная доля вещества В.

Объединенный закон Генри-Рауля:

$$p_B = p_B^0 * X_B; p_A = p_A^0 * X_A.$$

§4 Равновесие жидкость-пар в бинарной системе

Диаграммы состояния – это зависимость давления насыщенного пара или температуры от состава жидкости и состава пара.

Любая точка на диаграмме – это **фигуративная** точка. Она отвечает при данной температуре данному составу жидкости и/или пара.

Правило рычага

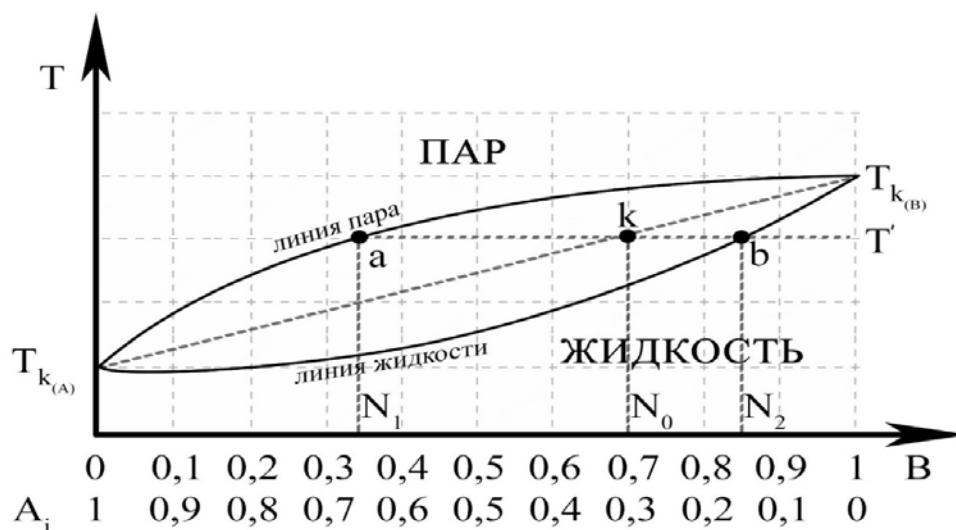


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы $A + B$, где T_K – температура кипения чистых компонентов $AT_{K(A)}$ и $BT_{K(B)}$; верхняя шкала составов для B , нижняя – для $A(X_A + X_B = 1)$; k – фигуративная точка: при какой-то T' состав бинарной системы соответствует N_0 .

Выше линии пара система гомогенна – парообразная, ниже линии жидкости система жидкая. Между линиями пара и жидкости система находится в гетерогенном состоянии – в равновесии находятся пар \leftrightarrow жидкость определенного разного состава, которая подчиняется некоторым правилам и законам.

Правило рычага

Примем, что общая масса гетерогенной системы = 1, N_0 – общий (валовый) состав,

Масса пара = m , N_1 – состав пара

Масса жидкости = $1-m$, N_2 – состав жидкости, находящейся в равновесии с паром состава N_1 .

Баланс: $N_0 * 1 = N_1 * m + N_2(1 - m)$, отсюда

$N_0 = N_1 * m + N_2 - N_2m = N_2 + m(N_1 - N_2)$, тогда

$$m_{\text{пара}} = \frac{N_0 - N_2}{N_1 - N_2},$$

$$m_{\text{ж}} = 1 - m_{\text{п}} = \frac{N_1 - N_0}{N_1 - N_2}, \text{ берем отношение:}$$

$$\frac{\text{масса П}}{\text{масса Ж}} = \frac{N_0 - N_2}{N_1 - N_2} \cdot \frac{N_1 - N_0}{N_1 - N_2} = \frac{(N_0 - N_2)(N_1 - N_0)}{(N_1 - N_2)(N_1 - N_2)} = \frac{N_0 - N_2}{N_1 - N_0} \frac{b_K}{\alpha_K}$$

Масса пара относится к массе жидкости обратно пропорционально отрезкам, на которое фигуративная точка делит изотерму (или изобару) в двух существующих в равновесии фаз.

Законы Коновалова

I закон. Пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, всегда обогащен более летучим компонентом.

II закон. Касается реальных систем, которые называются азеотропы – не разделено кипящие жидкости. На диаграммах имеют экстремум.

В точках экстремума диаграмм азеотропов состав жидкости равен составу пара.

§5 Колигативные свойства растворов

Колигативные свойства растворов – это такие свойства, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от количества частиц в растворе. Это такие свойства как:

1). **Эбулиоскопия** – наблюдение за повышением температуры кипения раствора по сравнению с $T_{\text{кип.}}$ чистого растворителя.

Температура кипения – температура, при которой жидкий раствор находится в равновесии со своим паром, когда давление насыщенного пара становится равным атмосферному. $T_{\text{кип.}}$ раствора больше $T_{\text{кип.}}$ чистого растворителя $\Delta T_{\text{кип.}} = T_{K(p-p)} - T_{K(p-ль)} > 0$.

$\Delta T_{\text{кип.}} = E * C_m(B)$, где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя, $C_m(B)$ молярная концентрация растворенного вещества B .

2). **Криоскопия** – наблюдение за понижением температуры замерзания раствора по сравнению с $T_{\text{зам.}}$ чистого растворителя. $\Delta T_{\text{зам.}} = k * C_m(B)$, где k – криоскопическая константа растворителя. $\Delta T_z = T_{z(p-ль)} - T_{z(p-p)} > 0$.

Температура замерзания – это T , при которой раствор и растворитель находятся в равновесии, а давление насыщенного пара над твердым растворителем становится равным давлению насыщенного пара над жидким растворителем.

3). **Осмоз** – явление самопроизвольного перехода воды или любого растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор.

$\pi = C_{M(B)}RT$, где π – осмотическое давление, $C_{M(B)}$ – молярная концентрация раствора, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Осмотическое давление – сила (на единицу площади), заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую перегородку в раствор.

ГЛАВА III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§1 Общие понятия

Химическое равновесие – наступает тогда, когда скорости прямой и обратной реакций выравниваются, концентрации веществ, составляющих химическую систему, перестают меняться и остаются постоянными во времени при неизменных внешних условиях.

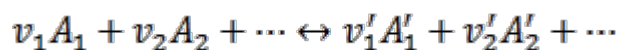
Признаки устойчивого химического равновесия:

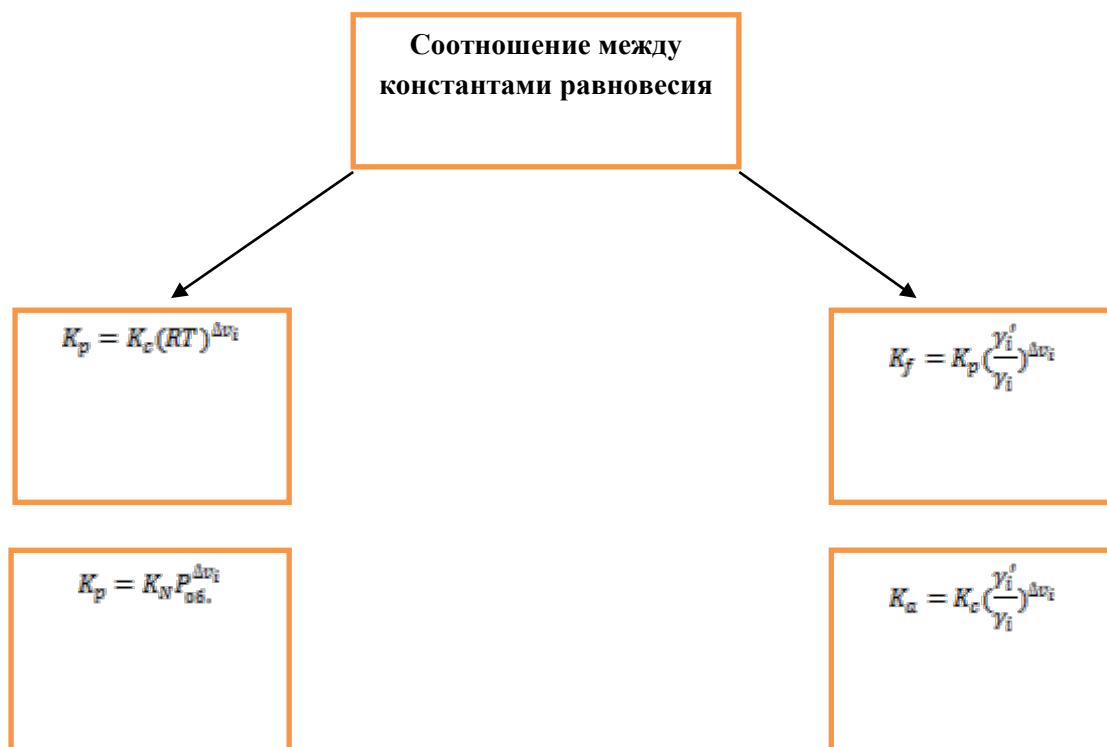
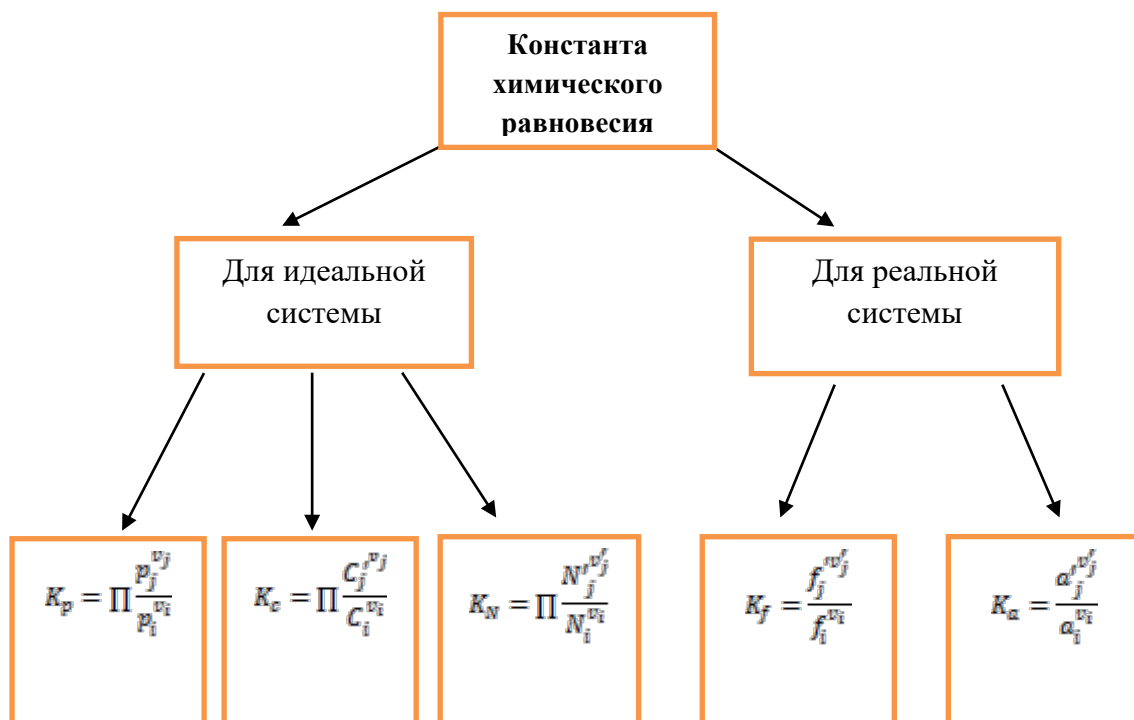
- 1). *Неизменность* равновесного состояния при постоянных внешних условиях;
- 2). *Подвижность* – самопроизвольное восстановление равновесия после прекращения внешнего воздействия;
- 3). *Динамичность* – равенство скоростей прямого и обратного процессов;
- 4). *Возможность* подхода к равновесию с двух противоположных сторон;
- 5). *Минимум G , F , U , H или максимум S* и их постоянство при соответствующих условиях.

Константа химического равновесия – физическая величина, выражающая для данной обратимой химической реакции соотношение между активностями продуктов реакции и активностями исходных веществ в состоянии химического равновесия.

§2 Закон действующих масс

Закон действующих масс – соотношение между равновесными парциальными давлениями компонентов, выраженное константой равновесия K_p , постоянно и имеет строго определенное для данной температуры численное значение. Общая реакция химического равновесия:





Где \prod – алгебраическое произведение, p_j – равновесные давления продуктов, p_i – равновесные давления исходных веществ; c_j – равновесные концентрации продуктов, c_i – равновесные концентрации исходных веществ; N_j и N_i – мольные доли; v_j и v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты; f_j и f_i – фугитивности; a_j и a_i – активности; $P_{об.}$ – общее

давление; Δv_i – изменение количества газообразных участников реакции $\Delta v_i = \sum v'_{j(r)} - \sum v_{i(r)}$; γ_i – коэффициент активности.

§3 Влияние внешних факторов на смещение химического равновесия

Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится какое-либо внешнее воздействие, то оно смещает химическое равновесие в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие, а именно:

3.1 Влияние температуры. Уравнение изобары

Температура влияет на K_p реакций, протекающих с тепловым эффектом ΔH . Увеличение T смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, уменьшение T – в сторону экзотермической реакции.

Уравнение изобары и изохоры позволяют количественно рассчитать K_p при любой T :

Уравнение изобары:
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

Уравнение изохоры:
$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

3.2 Влияние давления. Уравнение Вант-Гоффа

Давление влияет на смещение равновесия (на K_p) тех реакций, в которых участвуют газообразные вещества. Увеличение давления смещает равновесие в сторону меньших объемов газообразных веществ, т.е. $\Delta v_i < 0$, и наоборот. Расчет K_p при разных давлениях производят по уравнению Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dp} = - \frac{\Delta v_i}{RT}.$$

ГЛАВА IV. ГЕТЕРОГЕННОЕ (ФАЗОВОЕ) РАВНОВЕСИЕ

Гетерогенная (неоднородная) **система** – система, представляющая собой совокупность нескольких гомогенных систем, ограниченных друг от друга поверхностями раздела.

Фаза системы (φ) – часть объема равновесной системы, однородная во всех своих точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей того же объема поверхностью раздела.

Составляющее вещество – вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне нее.

Компоненты системы – независимые составные части системы, способные к существованию в изолированном состоянии в виде индивидуальных химических веществ, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы.

Число компонентов (k) равно числу составляющих веществ за вычетом числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе.

Вариантность (v), или **число степеней свободы** (c) – число независимых параметров равновесной системы, которые можно изменять произвольно, не изменяя числа фаз системы.

§1 Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса: число степеней свободы (C) равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только температура и давление, т.е. 2 фактора, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два:

$$C = k - \varphi + 2.$$

§2 Диаграммы состояния

Диаграмма состояния – диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от ее состава.

2.1 Однокомпонентные системы

Пример.1. Сера

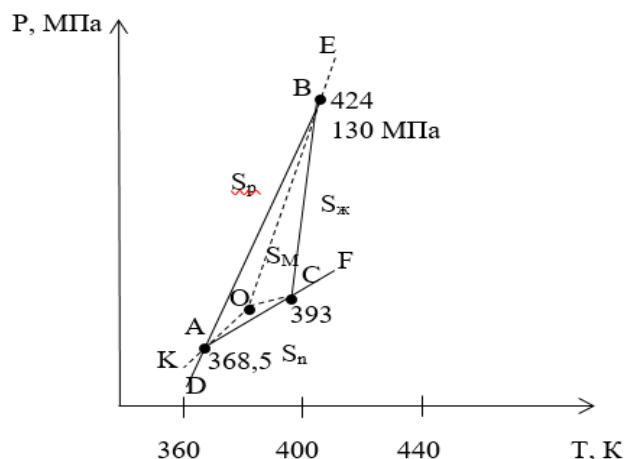


Рис. 2. Диаграмма состояния серы [4]

Переход ромбической серы S_p в моноклинную S_M и обратно называется **энантиотропным превращением**. Если S_p нагревать, то выше 368,5 К она будет превращаться в S_M , и обе формы серы при этой температуре находятся в равновесии. Сера может находиться в четырех фазах: парообразной (S_n), жидкой ($S_ж$) и двух кристаллических S_p и S_M . На диаграмме (рис.2) имеются области: S_p , S_M , $S_ж$ и S_n , отвечающие устойчивому состоянию четырех фаз серы. На диаграмме имеются три тройные точки: А, где при $T=368,5$ К S_p превращается в S_M , и в равновесии с ними находится S_n ; в точке С при $T=393$ К S_M плавится, и в равновесии находятся три фазы: $S_ж$, S_M и S_n ; в точке В при $T=424$ К в равновесии находятся три фазы: $S_ж$, S_M , S_p .

Особая точка О, где сосуществуют три неустойчивые фазы: перегретая S_p (кривая ОВ), переохлажденная $S_ж$ (кривая ОС) и S_n (кривая АО), пар, давление которого выше давление пара, равновесного с S_M (кривая ОЕ) – это пересыщенный пар. Три неустойчивые фазы образуют метастабильную неустойчивую систему.

Кривая **АВ** показывает, как изменяется температура превращения ромбической серы в моноклинную с изменением давления.

Кривая **СВ** характеризует изменение температуры плавления моноклинной серы с изменением давления: с повышением давления температура плавления S_M увеличивается, поэтому кривая СВ имеет наклон вправо.

Кривые **AD**, **AC** и **CF** характеризуют равновесия: переход ромбической серы в парообразную, моноклинной серы в парообразную и жидкой серы в парообразную соответственно.

Кривые **OA**, **OB** и **OC** относятся к метастабильным равновесиям.
ABC – устойчивая область серы моноклинной (S_M).

Пример.2. Вода

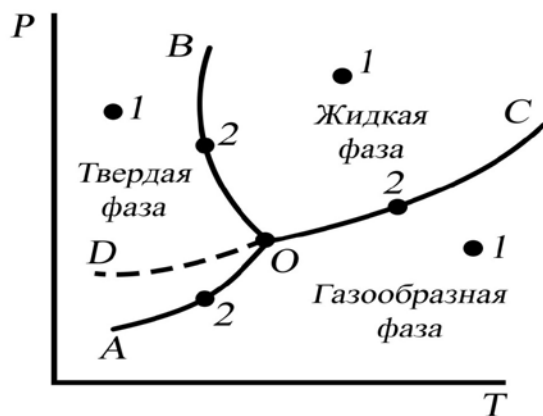


Рис. 3. Диаграмма состояния воды

Кривая **OC** – кривая испарения;

Кривая **OB** – кривая плавления;

Кривая **OA** – кривая возгонки;

Точка **O** – **тройная точка** (в равновесии одновременно три фазы: твердая, жидкая и газообразная).

Зависимость между **теплотой фазового перехода** и внешними условиями выражается **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**:

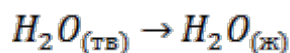
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T\Delta V},$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ – мольная теплота фазового перехода; ΔV – изменение молярного объема при переходе из одной фазы в другую;

$\frac{dp}{dT}$ – температурный коэффициент давления (величина, показывающая, как изменится давление при изменении температуры).

Анализ диаграммы состояния воды с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса

а) В процессе плавления (кривая **OB**) (см. рис.3.):



$$\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}} < 0, \frac{dp}{dT} < 0; \text{ т.е. с увеличением } P$$

температура уменьшается, наклон кривой ОВ влево.

б) В процессе **испарения** и **возгонки** (кривые **ОС** и **ОА**):

$$H_2O_{(\text{ж})} \rightarrow H_2O_{(\text{г})} \Delta V_{\text{исп.}} = V_{\text{газ}} - V_{\text{ж}} > 0, \Delta H_{\text{исп.}} > 0;$$

$$H_2O_{(\text{тв})} \rightarrow H_2O_{(\text{г})} \Delta V_{\text{возг.}} = V_{\text{газ}} - V_{\text{тв.}} > 0, \Delta H_{\text{возг.}} > 0,$$

значит $\frac{dp}{dT} > 0$, т.е. при повышении давления температуры кипения и возгонки всегда увеличиваются. $\Delta H_{\text{возг.}} > \Delta H_{\text{исп.}}$, и кривая ОА идет круче, чем ОС, наклоны кривых вправо.

Число степеней свободы в поле (т.1) $C = 1 - 1 + 2 = 2$, т.е. одновременно можно менять 2 параметра **при** T , и число фаз не изменится. Система бивариантна.

Число степеней свободы на линии (т.2) $C = 1 - 2 + 2 = 1$, т.е. независимо можно менять один параметр T или P , второй зависит от первого. Система моновариантна.

В тройной точке (**точка О**) могут находиться в равновесии одновременно три фазы: твердая, жидкая и газообразная $C = 1 - 3 + 2 = 0$, т.е. нельзя изменять ни один из параметров, иначе состояние равновесия в системе изменится. Система нонвариантна (безвариантна).

Расчет теплоты испарения и возгонки по уравнению Клапейрона-Клаузиуса

Для процессов испарения и возгонки изменение объема в процессе испарения (возгонки) ΔV можно считать практически равным объему пара и заменить $\Delta V \approx V_{\text{п}}$.

Для 1 моль вещества $V_{\text{п}} = RT/p$, тогда путем математического преобразования получим:

$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп. (возг.)}}}{RT^2}$ – уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения и возгонки.

$\Delta H_{\text{исп. (возг.)}}$ – теплота испарения (возгонки) вещества.

Определение $\Delta H_{\text{исп. (возг.)}}$

а) аналитический способ:

После интегрирования уравнения в пределах от p_1 до p_2 и от T_1 до T_2 получим:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп. (возг.)}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{исп. (возг.)}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Выражение для расчета теплоты испарения (возгонки):

$$\Delta H_{\text{исп. (возг.)}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}.$$

б) графический способ:

После интегрирования уравнения Клапейрона-Клаузиуса в неопределенных пределах получим:

$$\ln p = \ln B - \frac{\Delta H}{RT},$$

где $\ln B$ – постоянная интегрирования, R – универсальная газовая постоянная.

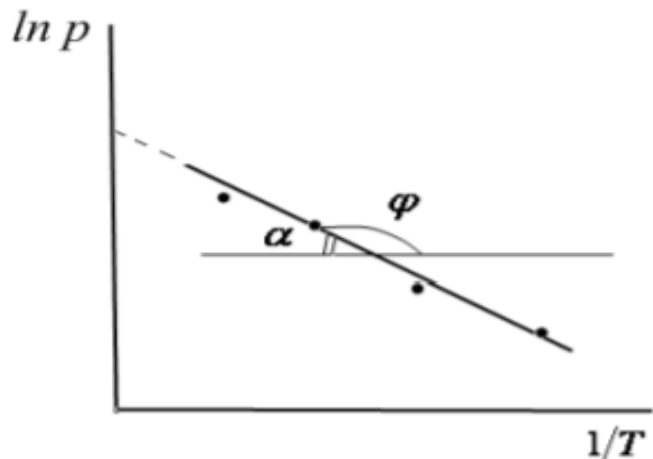


Рис. 4. Линейная зависимость $\ln p$ от обратной температуры

$$-\frac{\Delta H}{R} = \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha,$$

$$\Delta H = R * \operatorname{tg} \alpha.$$

2.2 Двухкомпонентные системы

Исследование и построение диаграмм состояния основано на двух принципах:

1. Принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура и др.), свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится

число или природа ее фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачком.

2. Принцип соответствия: каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ (плоскость, кривая, точка и т.д.).

Метод термического анализа (термография) – совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Метод построения кривых охлаждения основан на том, что пока в охлажденной системе не происходит фазовых превращений, температура падает равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами, на кривой охлаждения появляются перегибы или происходит температурная остановка.

Диаграмма состояния – графическое изображение зависимости какого-либо свойства системы от ее состава. Диаграммы состояния строят обычно в координатах температура – состав по экспериментальным данным.

Кривая охлаждения – изменение температуры расплава от времени его охлаждения.

2.2.1 Построение кривых охлаждения. Диаграмма состояния

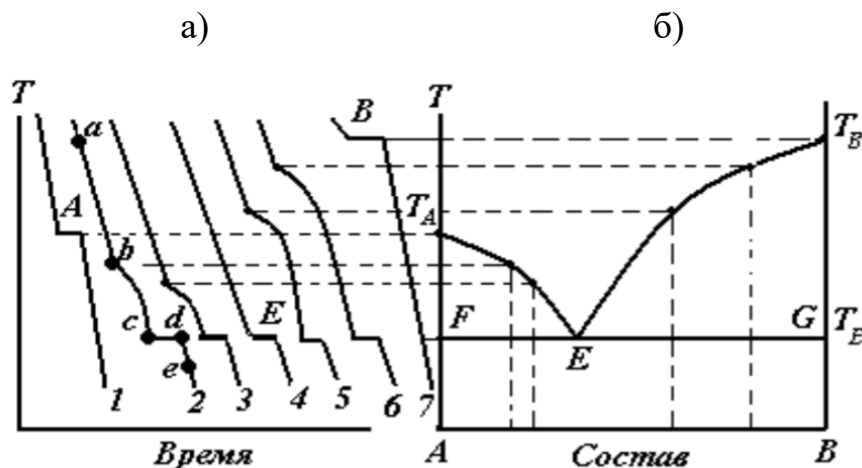


Рис. 5. а). Кривые охлаждения; б). Диаграмма состояния с простой эвтектикой

Типы диаграмм:

- диаграмма с простой эвтектикой (рис.5б);
- диаграмма с образованием устойчивого химического соединения (конгруэнтно плавящимся) (рис.8);

– диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения (инконгруэнтно плавящимся) (рис.10);

– диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (II вида) (рис.14 и 16).

Основные понятия при описании диаграмм состояния с простой эвтектикой (рис.5б):

Эвтектика (E) – механическая мелкозернистая смесь кристаллов двух компонентов, обладающая самой низкой температурой кристаллизации.

Линия ликвидуса (T_AET_B) – каждая точка линии показывает состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами компонента **A** – линия T_AE и кристаллами компонента **B** – линия ET_B , выше этой линии только жидкая фаза.

Линия солидуса (линия эвтектики) (FEG) – каждая точка линии показывает состав системы, состоящей из расплава и двух твердых фаз – кристаллов компонентов, ниже этой линии жидкая фаза отсутствует.

T_A – температура плавления компонента **A**.

T_B – температура плавления компонента **B**.

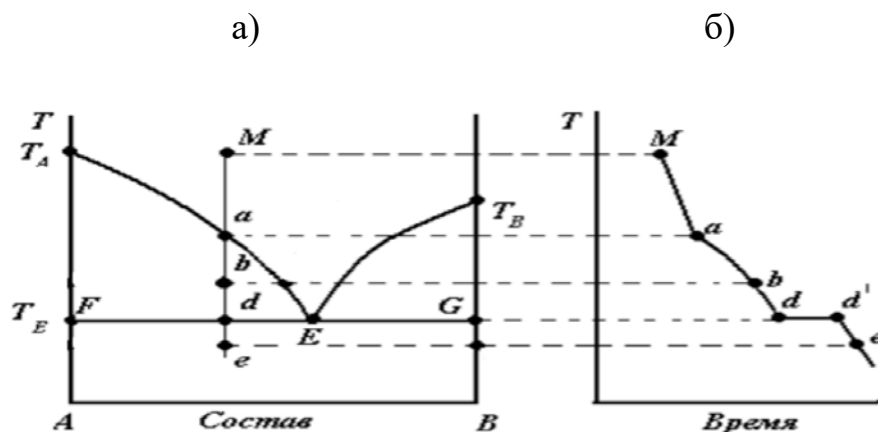


Рис. 6. а). Процесс охлаждения расплава из точки М; б). Кривая охлаждения расплава состава М

Определение количественных соотношений между фазами. Правило рычага

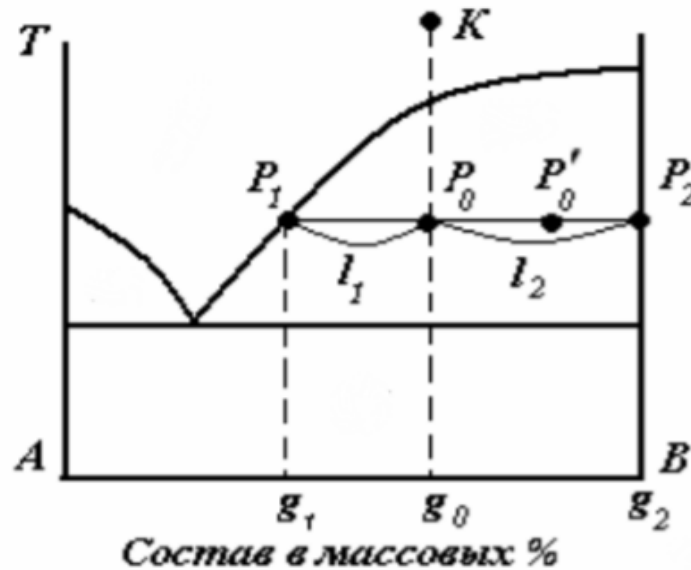


Рис. 7. Фазовая диаграмма с эвтектикой для определения содержания компонентов по правилу рычага,

где точка K – ненасыщенный расплав состава g_0 ;

Точка P_0 , состава g_0 , отражает общий состав твердой (P_2)/(g_2) и жидкой(P_1)/(g_1) фаз:

$$P_0 = P_1 + P_2;$$

Точки P_1 состава g_1 и P_2 состава g_2 отражают состав жидкой и твердой фаз соответственно.

Материальный баланс компонента В:

g_0 – процентное содержание компонента B в системе;

g_1 – процентное содержание компонента B в жидкой фазе;

g_2 – процентное содержание компонента B в твердой фазе (100%)

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{g_2 - g_0}{g_0 - g_1} = \frac{l_2}{l_1}.$$

Правило рычага: отношение масс жидкой и твердой фазы обратно пропорционально отношению отрезков, на которые делит данная фигуративная точка P_0 конноду (ноду).

2.2.2 Диаграммы состояния системы с образованием химического соединения

Твердое химическое соединение постоянного состава – однофазная система, имеющая одну кристаллическую решетку, в которой частицы компонентов правильно чередуются и соотношение между компонентами в кристаллической решетке одно и то же.

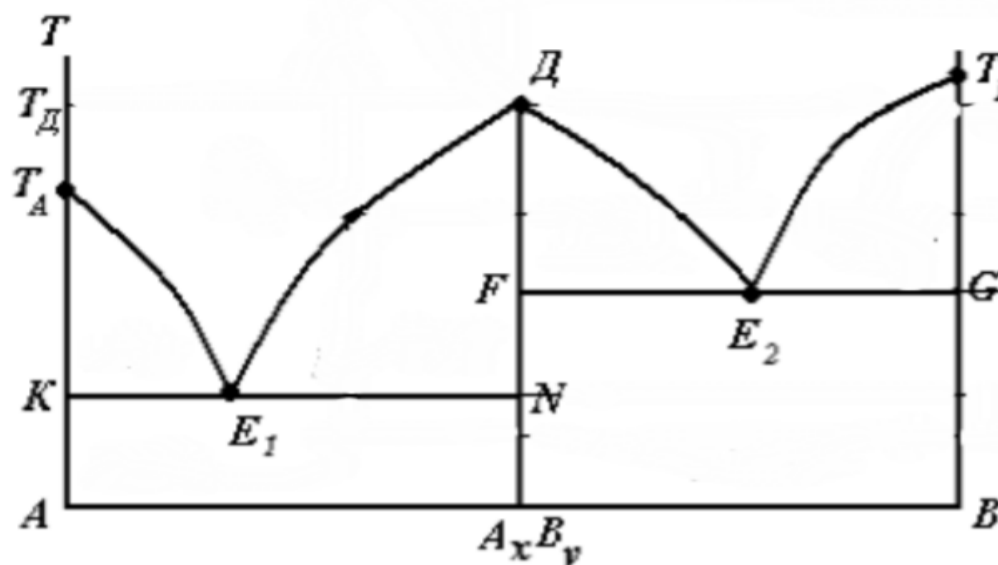
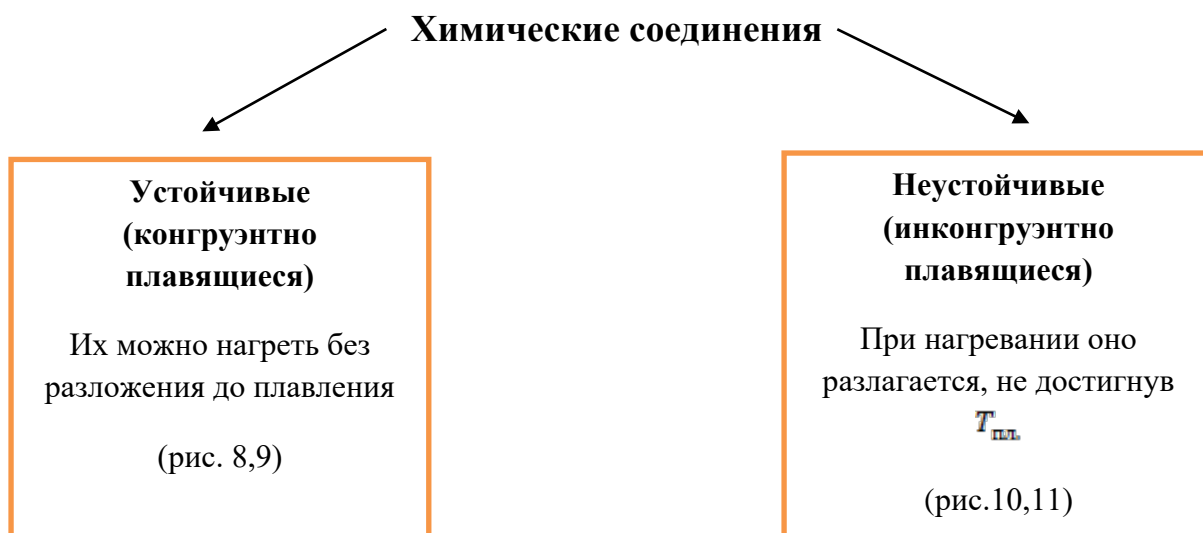


Рис. 8. Фазовая диаграмма с устойчивым (конгруэнтно плавящимся) химическим соединением (точка D – температура плавления химического соединения A_xB_y)

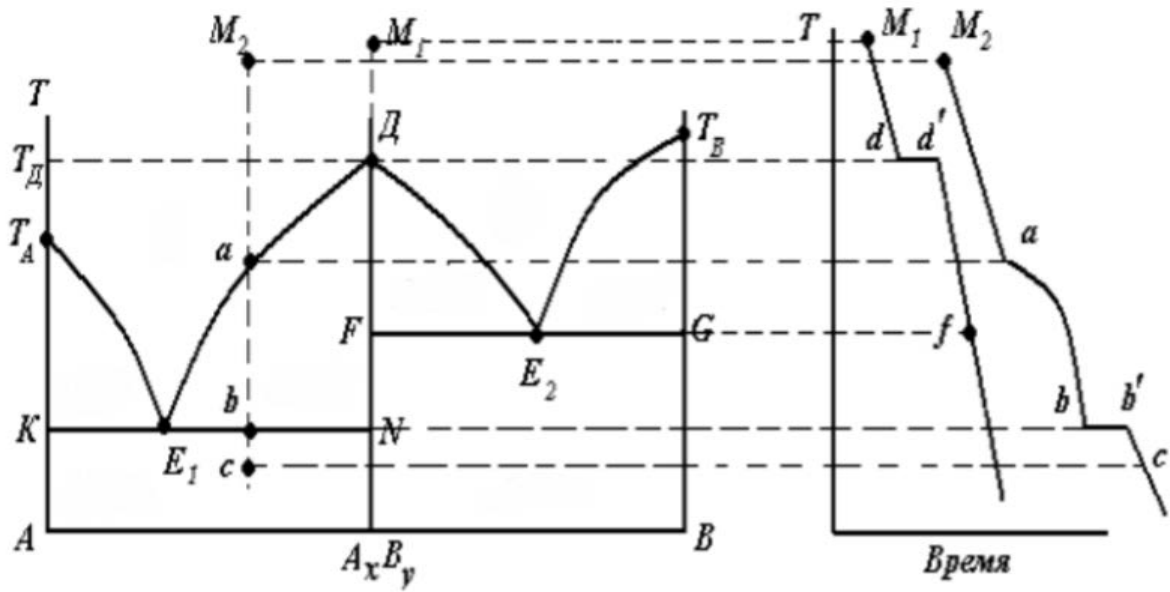


Рис. 9. Процесс охлаждения расплава из точки M_1 и M_2

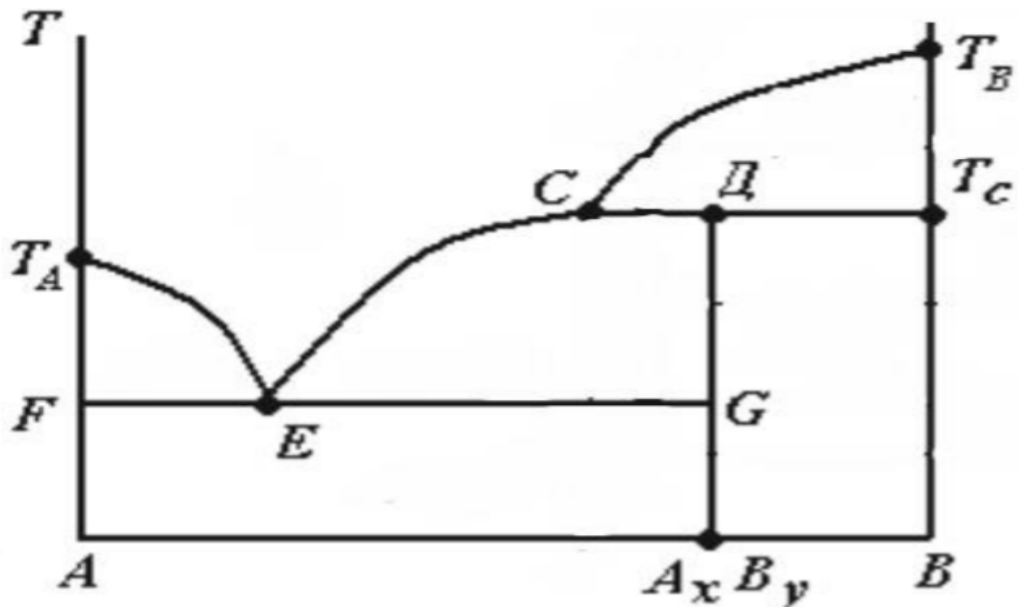


Рис. 10. Фазовая диаграмма с (неустойчивым) инконгруэнтно плавящимся химическим соединением (точка C – перитектика, соответствует температуре разложения химического соединения)

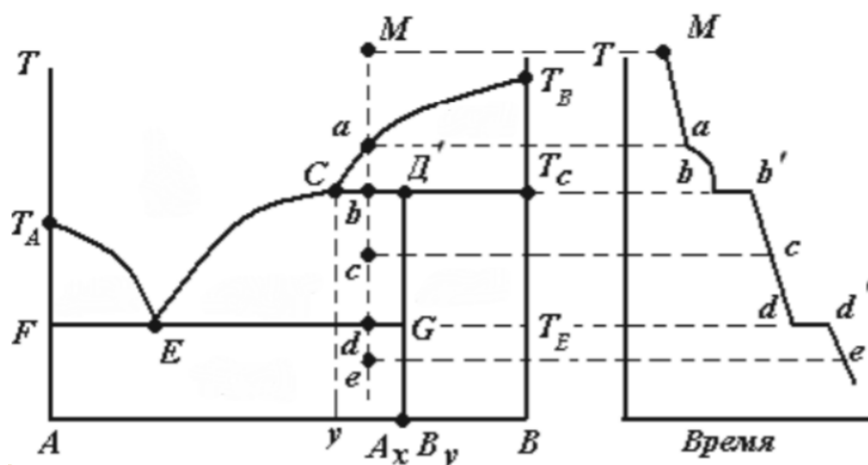


Рис. 11. Процесс охлаждения расплава из точки М

2.2.3 Твердые растворы

Твердые растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более твердых компонентов.

Типы твердых растворов:

Твердые растворы внедрения – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента.

Твердые растворы замещения – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы или ионы) растворяемого вещества замещают в узлах кристаллической решетки частицы растворителя (другого компонента).

Твердые растворы вычитания – растворы, образование которых связано с дефектами структуры, в которой имеются вакантные (незанятые) места.

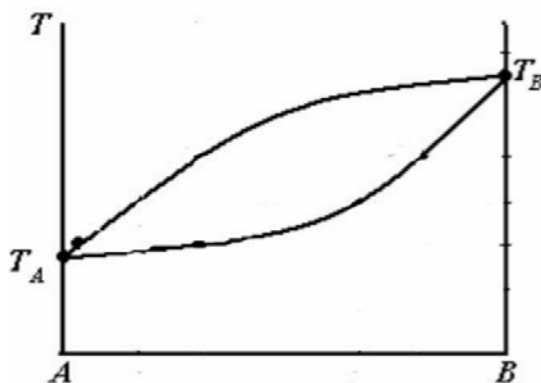


Рис. 12. Фазовая диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, где T_A, T_B – температуры плавления компонентов A и B соответственно

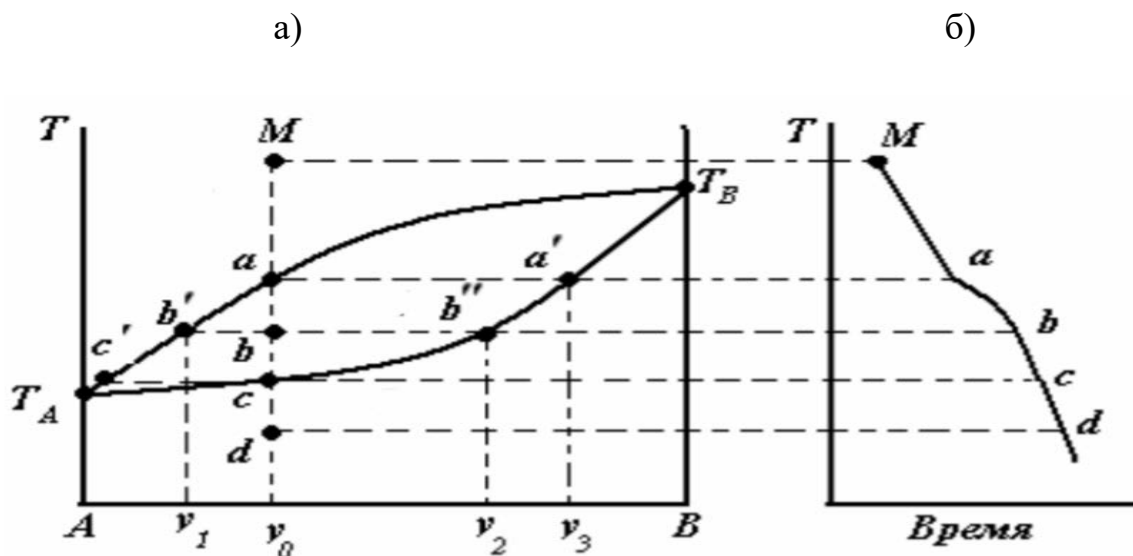


Рис. 13. а) Процесс охлаждения расплава из точки М; б) кривая охлаждения расплава состава v_0

Фазовые диаграммы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Типы диаграмм

Диаграмма с эвтектикой (I типа)
– твердые растворы образуют
эвтектическую смесь.

(рис.14, 15)

Диаграмма с перитектикой
(II типа) – твердые растворы
образуют перитектическую смесь
(один из твердых растворов
устойчив только до определенной
температуры).

(рис.16, 17)

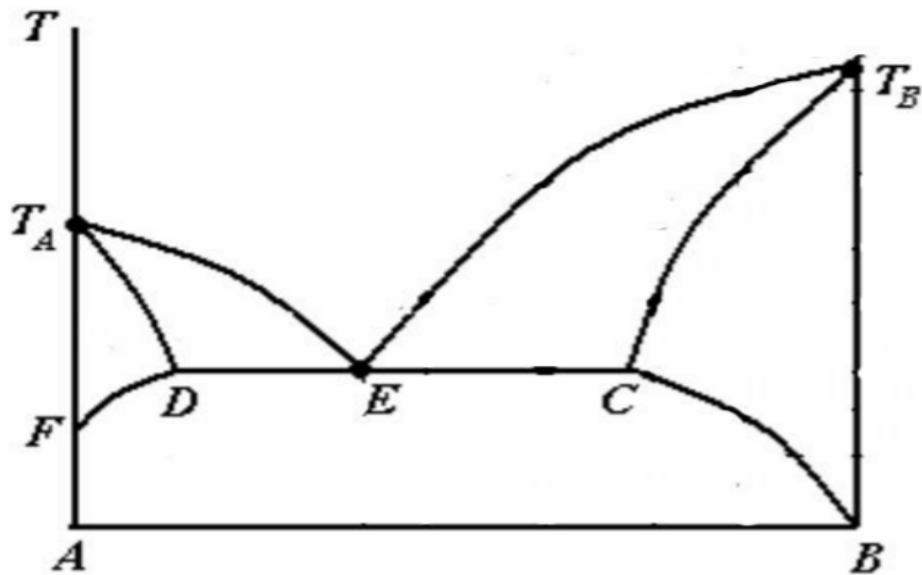


Рис. 14. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов с эвтектикой (I типа)

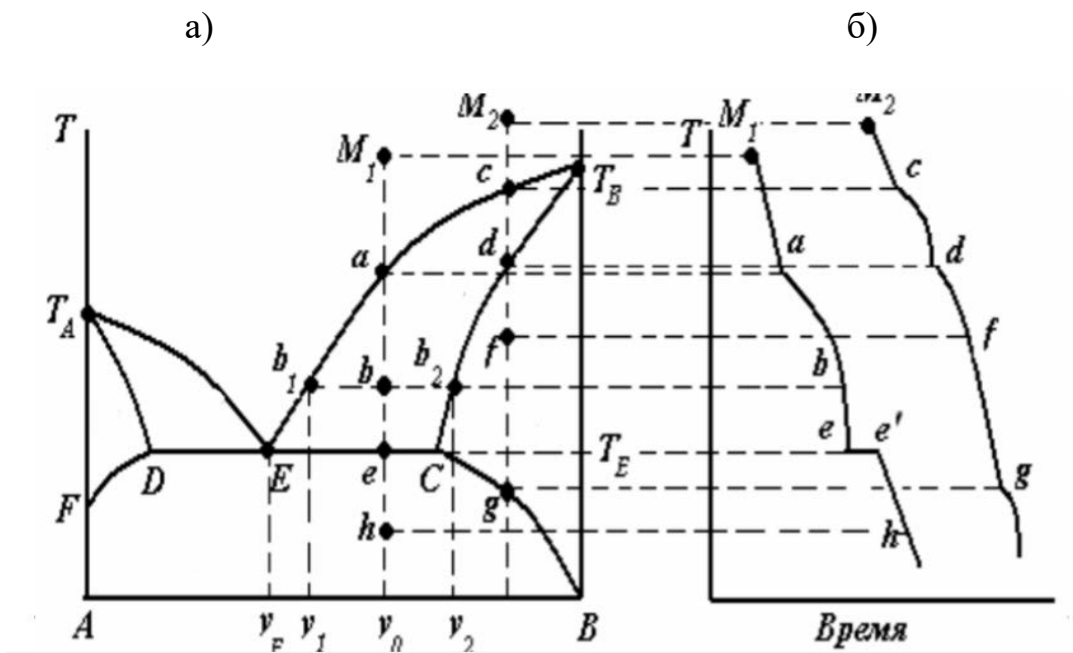


Рис. 15. а) Процесс охлаждения расплава из точки M_1 и M_2 ; б) кривые охлаждения этих расплавов

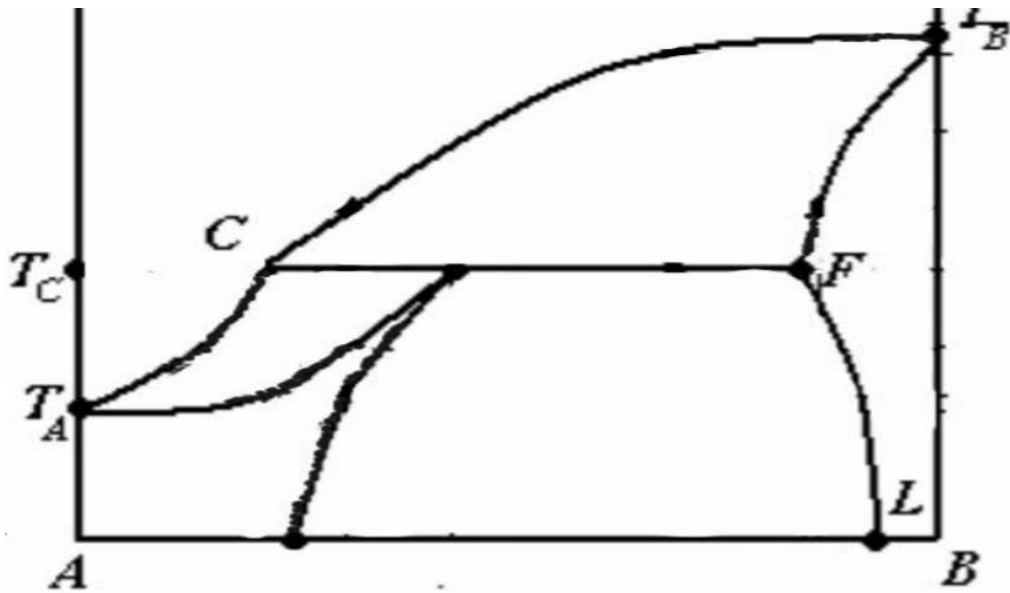


Рис. 16. Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов с перитектикой (II типа)

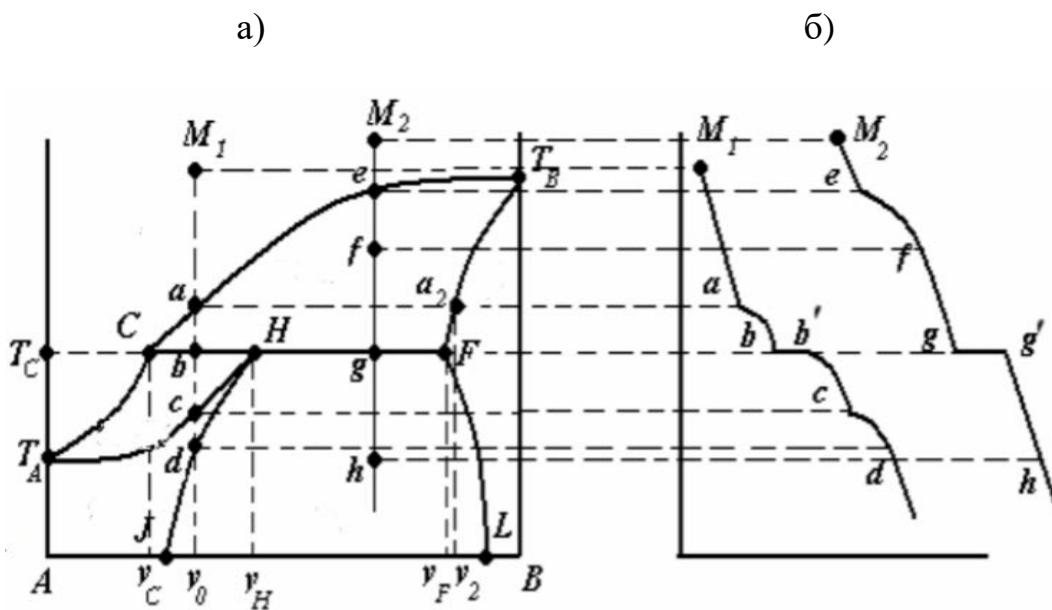


Рис. 17. а) Процесс охлаждения расплава из точки M_1 и M_2 ; б) кривые охлаждения этих расплавов

2.3 Трехкомпонентные системы

В трехкомпонентной системе переменными величинами являются давление, температура и две концентрации. Обычно исследование таких конденсированных систем ведут при $p = \text{const}$. Тогда зависимость свойств системы от трех переменных можно изобразить в виде пространственной диаграммы – трехгранной прямоугольной призмы. Основанием призмы служит равносторонний треугольник, характеризующий состав тройной системы, а высотой – температура. Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам А, В и С (рис.18.).

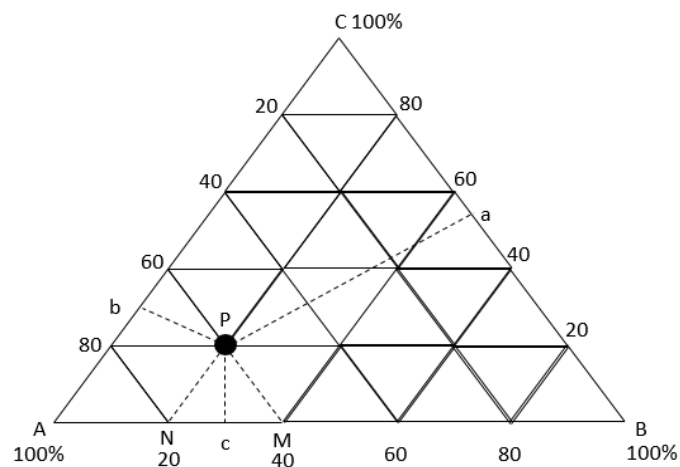


Рис. 18. Равносторонний треугольник концентраций

Все точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем. Состав системы определяют двумя способами:

а) **Способ Гиббса**, основанный на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из точки внутри треугольника на его стороны, есть высота треугольника, которую принимают за 100%. Например, для точки Р длина перпендикуляра P_a на сторону ВС дает содержание компонента А, равное 60%; длина перпендикуляра P_b на сторону АС – это содержание компонента В, равное 20% и длина перпендикуляра P_c на сторону АВ – это содержание компонента С, равное 20%.

б) Второй способ определения состава трехкомпонентной системы предложен Розебумом. **Метод Розебума** основан на том, что сумма отрезков, проведенных из точки внутри равностороннего треугольника, параллельно каждой из сторон, равна стороне треугольника, принятой за 100%. Удобнее из точки Р провести две линии, параллельные двум сторонам треугольника рN и рM на третью сторону. Тогда отрезок AN будет соответствовать содержанию компонента В,

равное 20%; отрезок ВМ – содержание компонента А равно 60% и отрезок NM – содержание компонента С, равно 20%.

Диаграмма состояния **тройных жидких систем** с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге представляет собой бинодальную кривую. Рассмотрим 3 случая:

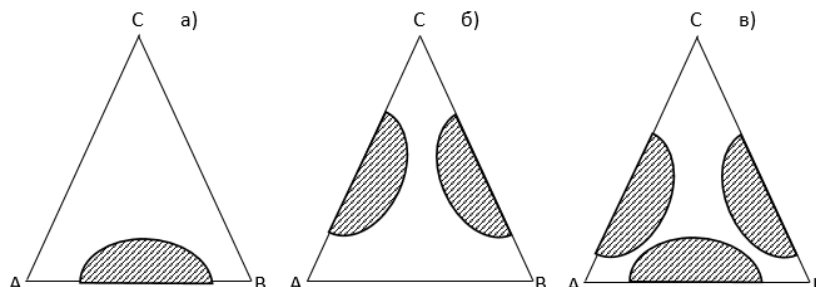


Рис. 19. Диаграммы состояния тройных жидких систем, заштрихована гетерогенная область:

- а). Компоненты А и С, а также В и С неограниченно растворимы друг в друге, а компоненты А и В обладают ограниченной взаимной растворимостью;
- б). Компоненты А и С, а также С и В ограничено растворимы друг в друге, а компонента А и В обладают неограниченной взаимной растворимостью;
- в). Все три пары компонентов А и В, В и С, А и С обладают ограниченной взаимной растворимостью.

Состав сопряженных фаз, соответствующих фигуративной точке x (рис. 20) внутри бинодальной кривой, может быть определен по **правилу Тарасенкова**, которое устанавливает, что продолжения всех коннод пересекаются в одной точке D , лежащей на продолжении стороны АВ, являющейся тоже коннодой. Это правило позволяет графически определять состав фаз.

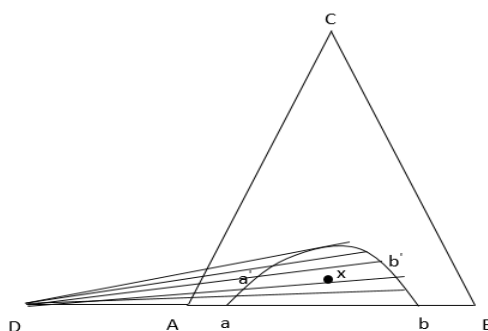


Рис. 20. Диаграмма состояния тройной жидкой системы для использования правила Тарасенкова

ГЛАВА V. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

§1 Основные понятия

Поверхность – конечный по толщине слой, в котором состав и термодинамические функции отличны от присущих объемам граничащих фаз.

Поверхностные явления – явления, происходящие на границе раздела фаз.

Адсорбция – процесс увеличения концентрации компонента на границе раздела фаз.

Адсорбат (адсорбтив) – вещество, которое поглощается из объемной фазы.

Адсорбент – вещество, на поверхности которого происходит адсорбция.

Удельная поверхность адсорбента – поверхность, приходящаяся на 1 грамм адсорбента.

Различают 2 вида адсорбции: **физическую адсорбцию**, происходящую без химического изменения адсорбата и **химическую адсорбцию** (хемосорбцию), сопровождающуюся химическим взаимодействием адсорбтива с адсорбентом.

а). **Физическая** обусловлена слабыми силами ван-дер-Ваальса (дисперсионными, индукционными и ориентационными). Это обратимый процесс. $\Delta H_{\text{адс.}}$ невелико до $20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

б). **Хемосорбция, или активированная адсорбция** обусловлена проявлением химических, валентных сил. Необратима, $\Delta H_{\text{адс.}} = 400 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ и более.

С увеличением T возрастает. За меру энергии адсорбента принимается теплота адсорбции $Q_{\text{адс.}}$. Вводят относительную величину адсорбции, называемую **степень заполнения** $\theta = \frac{C_{\text{адс.}}}{C_{\text{адс.мак}}}$, где $C_{\text{адс.мак}}$ – максимальные в данных условиях количества адсорбата, которые могут адсорбироваться на данном адсорбенте.

Адсорбция бывает на границах раздела фаз: твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, жидкость – газ, жидкость – жидкость.

Если вещество адсорбируется в виде молекул, говорят о **молекулярной** адсорбции, в виде ионов – **ионной** адсорбции.

Адсорбция – обратима, обратный процесс называют **десорбцией**.

Скорости адсорбции и десорбции равны между собой при **адсорбционном равновесии**, которому соответствует **равновесная концентрация** адсорбата в растворе или **равновесное давление** в газовой фазе.

Величина адсорбции(A) характеризуется равновесным количеством поглощаемого вещества (X), приходящимся на единицу массы твердого адсорбента (m): [моль/кг]:

$$A = \frac{X}{m}.$$

Изотерма адсорбции – графическое отображение зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации или равновесного давления при данной постоянной температуре.

Различают адсорбцию **мономолекулярную**, при которой адсорбат покрывает поверхность адсорбента слоем толщиной, равной диаметру молекулы адсорбата и **полимолекулярную**, при которой молекулы адсорбата могут располагаться на поверхности адсорбента в несколько слоев.

§2 Изотермы адсорбции

Изотерма адсорбции – это зависимость равновесного количества адсорбата на поверхности твердого тела от давления газа (или от концентраций вещества в растворе) при постоянной температуре [5].

Обычно поверхность активных адсорбентов энергетически неоднородна, что связано с их строением и способами получения, т.е. активные центры адсорбента, где происходит адсорбция, обладают разным избытком поверхностной энергии.

Рассмотрим **изотермы адсорбции на энергетически однородной поверхности**, это:

2.1 Изотерма Генри

Основные положения: поверхность энергетически однородна, образуется мономолекулярный слой адсорбата на адсорбенте, и молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой.

Уравнение изотермы адсорбции Генри: $\theta = k_T p$, где k_T – постоянная Генри.
График изотермы Генри:

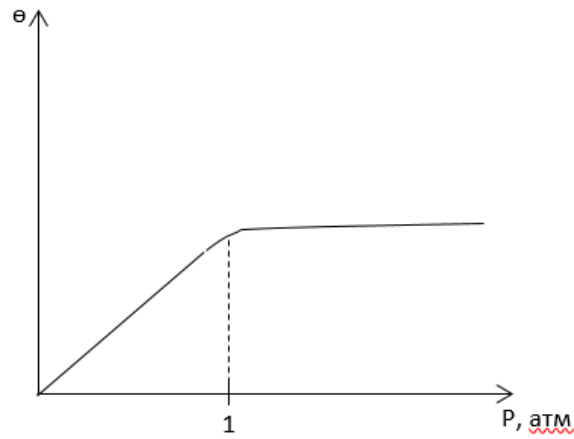


Рис. 21. Изотерма адсорбции Генри

Прямолинейная зависимость θ от P выполняется до $P_{\text{газа}}=1$ атм. При высоких давлениях начинается взаимодействие молекул адсорбата, и уравнение изотермы Генри не выполняется.

2.2 Изотерма Лэнгмюра

Основные положения теории Лэнгмюра те же, что и в теории Генри, с добавлением, что скорость адсорбции пропорциональна доле свободной поверхности адсорбента, принятой за $1-\theta$, где 1 – вся поверхность, θ – доля занятой поверхности частицами адсорбата.

Уравнение адсорбции Лэнгмюра: $\theta = \frac{k_p}{1+k_p}$, где k – константа равновесия адсорбция $\xrightarrow{K_a}$ десорбция, равная $k = \frac{k_a}{k_d}$, или адсорбционный коэффициент.

Графически изотерма адсорбции представлена на рис.22.

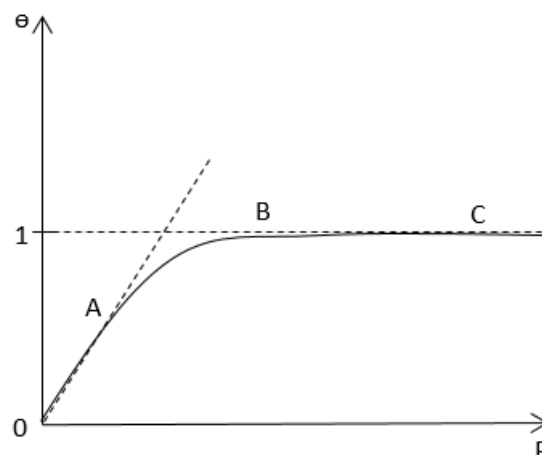


Рис. 22. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

ОА – область Генри (p – мало), и в уравнении изотермы Ленгмюра можно принять $1+kp \approx 1$, получим уравнение изотермы Генри $\theta = kp$.

ВС – область максимальной адсорбции (p – велико), и $(1+kp) \approx kp$, а $\theta = 1$.

АВ – переходная область.

Если на поверхности твердого тела адсорбируется смесь газов, то степень заполнения θ адсорбента i -м газом рассчитывается по уравнению $\theta_i = \frac{k_i p_i}{1 + \sum k_i p_i}$, где сумма берется по всем k компонентам газовой смеси.

2.3 Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ

При адсорбции паров каких-либо веществ обнаружено, что адсорбция не заканчивается образованием монослоя, а продолжается дальше с образованием 2-го слоя, 3-го и т.д., т.е. идет конденсация. Поэтому теорию Ленгмюра дополнили Брунауэр, Эммет, Тейлор (БЭТ) еще одним положением, что адсорбированные молекулы взаимодействуют по вертикали к поверхности, приняв, что взаимодействие с поверхностью в 1-м слое много сильнее с адсорбентом, чем молекул между собой. При адсорбции паров, когда значительная часть поверхности покрыта мономолекулярным слоем, молекулы попадают уже на занятые места и образуют кратные адсорбционные комплексы (двойные, тройные и т.д., полимолекулярные). Уравнение изотермы БЭТ:

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

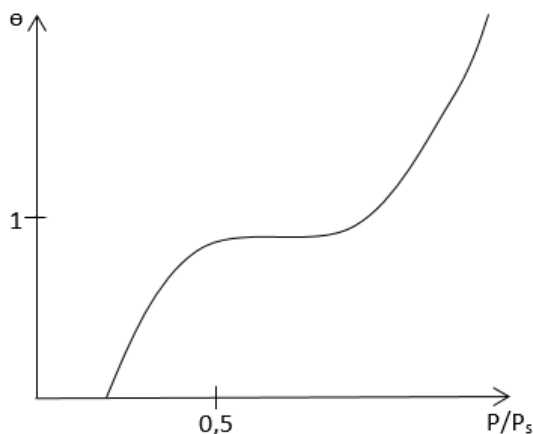


Рис. 23. Изотерма БЭТ (p_s – давление насыщенного пара)

2.4 Изотерма Фрумкина

При адсорбции полярных молекул на полярных и неполярных адсорбентах было обнаружено взаимодействие молекул адсорбата между собой. Это взаимодействие может быть учтено, если внести поправку на изменение теплоты адсорбции $Q_{\text{адс.}}$ с изменением степени заполнения поверхности адсорбента θ , т.е. $Q_{\text{адс.}} = Q_{\text{адс.}_0} + \beta'\theta$, где $Q_{\text{адс.}_0}$ – теплота адсорбции при $\theta = 0$, β' – аттракционная постоянная. Уравнение Лэнгмюра дополнено членом, учитывающим взаимодействие молекул адсорбата между собой, Фрумкинским, получено уравнение изотермы адсорбции Фрумкина: $p k * e^{\beta\theta} = \frac{\theta}{1-\theta}$. При отсутствии взаимодействия $\beta = 0$, и уравнение изотермы Фрумкина переходит в уравнение изотермы Лэнгмюра: $kP = \frac{\theta}{1-\theta}$.

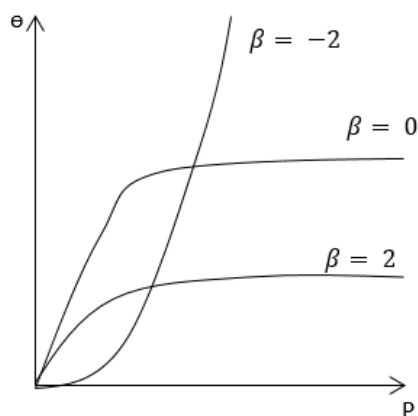


Рис. 24. Изотерма Фрумкина

При энергетически неоднородной поверхности адсорбента распределение активных центров может быть различным. Рассмотрим изотермы адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях адсорбента.

2.5 Изотерма Темкина

Энергетически равномерно-неоднородная поверхность, т.е. такая, на которой поровну всех центров с разной энергией. Тогда $Q_{\text{адс.}}$ со степенью заполнения уменьшается линейно $Q_{\text{адс.}} = Q_{\text{адс.макс}} - f\theta$, где f – фактор неоднородности. Изотерму адсорбции предложил Темкин. Логарифмическая изотерма Темкина: $\theta = A + B \ln p$, где A, B – константы (см.рис.25.), приложима только к средним θ .

2.6 Изотерма Фрейндлиха

Для экспоненциально-неоднородной поверхности изотерма адсорбции предложена Фрейндлихом. Уравнение изотермы Фрейндлиха: $\ln\theta = \ln B + \frac{1}{n} \ln p$, где B , n – константы. Графически изотерма адсорбции представлена на рис.26.

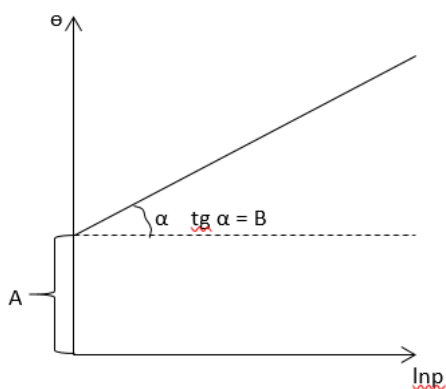


Рис. 25. Изотерма адсорбции Темкина

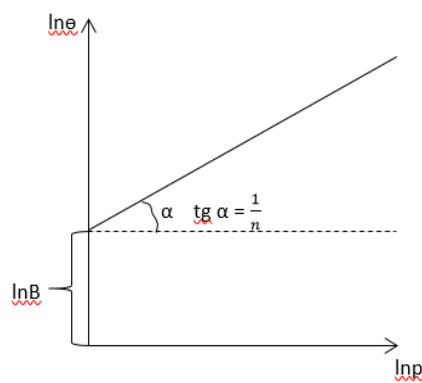


Рис. 26. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§1 Основные понятия: скорость химической реакции, порядок, молекулярность, основной постулат

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости химических реакций и факторы, влияющие на нее, механизмы реакций.

Скорость химической реакции в газовой фазе или в растворе определяется изменением числа молей (n) вещества в единице объема (V) в единицу времени (t): $v = \pm \frac{dn}{V dt}$, где знак «плюс» используют, если скорость определяют по продукту, а «минус» – по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость выражают через молярную концентрацию ($c = \frac{n}{V}$, моль/л.) $v = \pm \frac{dc}{dt}$.

Если в реакции участвует несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, т.к. концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими коэффициентами (ν_i): $v = \pm \frac{dc_i}{\nu_i dt}$. Это мгновенная скорость реакции в момент времени t . Среднюю скорость химической реакции за время Δt определяют через конечные разности

концентрации: $v = \pm \frac{\Delta C_i}{v_i \Delta t}$. Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах: моль*л⁻¹с⁻¹; моль*см⁻³с⁻¹; Па*с⁻¹ и др. [1].

Химические реакции, как правило, являются сложными, т.е. протекают через ряд элементарных стадий. Совокупность реакций из элементарных стадий называется **механизмом реакции**.

Скорость реакции зависит от концентрации реагентов по уравнению – основной постулат (закон) кинетики. **Основной постулат кинетики**: скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторые степени. Для элементарной реакции $A+B \rightarrow \text{продукт}$ $v = kC_A^{n_1} * C_B^{n_2}$, где k – константа скорости зависит только от температуры и природы реагентов, n_1 и n_2 – частные порядки реакций по веществам А и В соответственно.

Сумма частных порядков называется общим, или суммарным, или просто **порядком реакции** $n = \sum n_i$. **Порядок реакции** – это показатель степени при концентрации реагента в основном постулате кинетики. Порядок реакции определяется только экспериментально, может принимать целочисленные и дробные значения от 0 до 3, а также положительные и отрицательные значения.

Молекулярность – число исходных частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Молекулярность может быть равна 1 – мономолекулярные реакции, 2 – бимолекулярные, 3 – тримолекулярные встречаются редко. Если в уравнении химической реакции сумма стехиометрических коэффициентов больше трех, то такая реакция точно сложная, т.е. протекает через ряд элементарных стадий. [4]. Раздел кинетики, в котором скорости реакций определяют по основному постулату, называется **формальной кинетикой**.

§2 Кинетическая классификация простых необратимых реакций целого порядка

2.1 Реакции нулевого порядка

$v = -\frac{dc}{dt} = kc^0 = k$. Проинтегрировав, получим **кинетическое уравнение**: $k = \frac{1}{t}(C_0 - C)$, где C_0 – исходная концентрация при $t = 0$; c – текущая концентрация в момент времени t .

Кинетическая кривая – это зависимость c от t (рис.27)

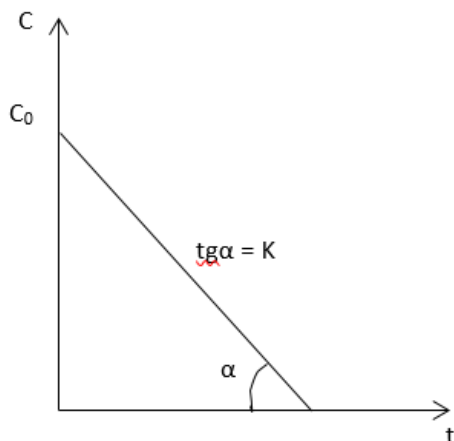


Рис. 27. Прямолинейная зависимость концентраций от времени для реакций нулевого порядка

Размерность k , [$t^{-1} * c$], т.е. [моль/л*с].

Период полураспада $\tau_{1/2}$ – это время, в течение которого половина исходного реагента превратится в продукт, т.е. при $c = \frac{c_0}{2}$, тогда $\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$.

Большинство реакций нулевого порядка – это гетерогенные процессы, например, разложение на Pt – проволоке аммиака: $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$. Скорость этой реакции не зависит от концентраций реагента.

2.2 Реакции первого порядка

$v = -\frac{dc}{dt} = kc$. Решение этого уравнения дает $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$

или $\ln c = -kt + \ln c_0$. Из этого уравнения видно, что зависимость концентрации от времени имеет вид прямой в следующих координатах (см. рис.28.).

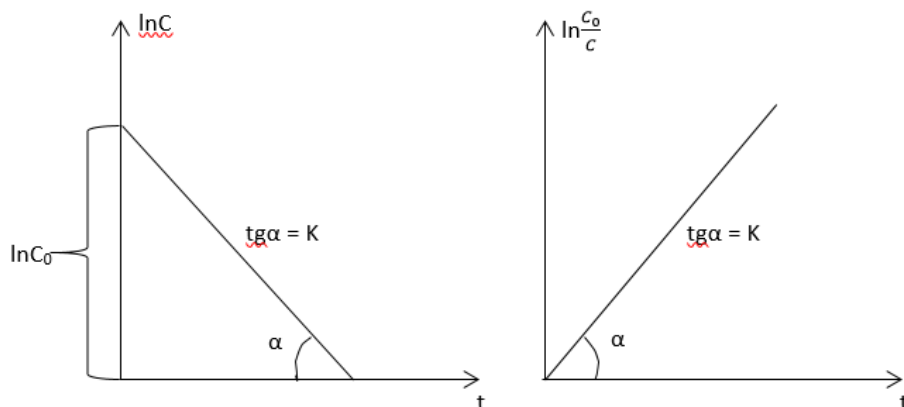
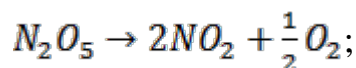


Рис.28. График прямолинейной зависимости концентрации реагента от времени протекания реакции первого порядка

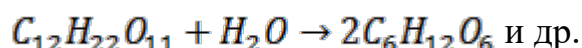
Период полураспада является постоянной величиной и определяется по уравнению:

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

Известно довольно много реакций первого порядка, например, разложение оксида азота (V) в газовой фазе:



инверсия тростникового сахара в избытке воды:



2.3 Реакции второго порядка

При решении кинетических уравнений часто используют следующие обозначения: начальная концентрация вещества $A = a$ текущая концентрация вещества $A = a - x$, где x – количество прореагировавшего вещества A . В реакции типа $A + B \rightarrow D$ скорость пропорциональна произведению концентраций реагентов A и B :

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kC_A * C_B.$$

При решении этого уравнения различают два случая:

1). Одинаковые начальные концентрации веществ A и $B = C_0$, а в момент времени t одинаковые текущие концентрации равные C , тогда решение кинетического уравнения дает константу скорости $k = \frac{(C_0 - C)}{t * C_0 * C}$, или $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$, по которому можно построить график прямолинейной зависимости концентрации реагентов от времени протекания (рис.29).

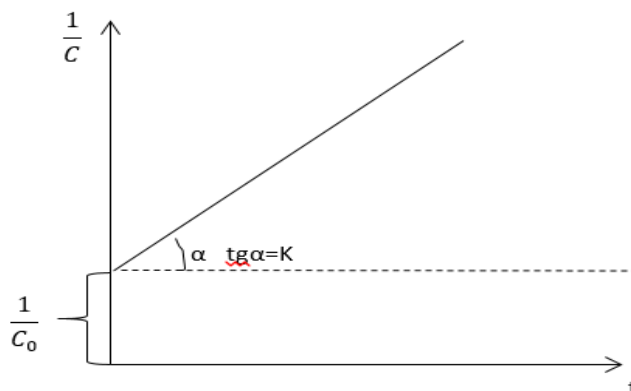
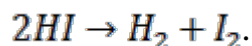


Рис.29. График прямолинейной зависимости концентрации реагентов от времени протекания

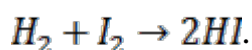
Период полураспада веществ одинаков и равен: $\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$.

Примером такой реакции может служить реакция газофазного разложения йодоворода:



2). Начальные концентрации веществ A и B различны, и равны a и b . Тогда кинетическое уравнение имеет вид: $v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$. И решение этого уравнения дает константу скорости этой реакции: $k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{(a-x)b}{a(b-x)} \right]$. Периоды полураспада не равны $\tau_{\frac{1}{2}}(A) \neq \tau_{\frac{1}{2}}(B)$.

Примером такого типа реакции служит реакция газофазного образования йодоворода:



2.4 Реакции n-го порядка

В общем виде можно записать: $nA \rightarrow D + \dots C + \dots$ кинетическое уравнение с учетом стехиометрического коэффициента n выглядит следующим образом

$v = -\frac{dc}{dt} = kC^n$, а его решение относительно константы скорости:

$$k = \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{t(n-1)(C_0 * C)^{n-1}}.$$

График прямолинейной зависимости соответствует уравнению прямой $\frac{1}{C^{n-1}} = kt + \frac{1}{C_0^{n-1}}$ и приведен на рис.30.

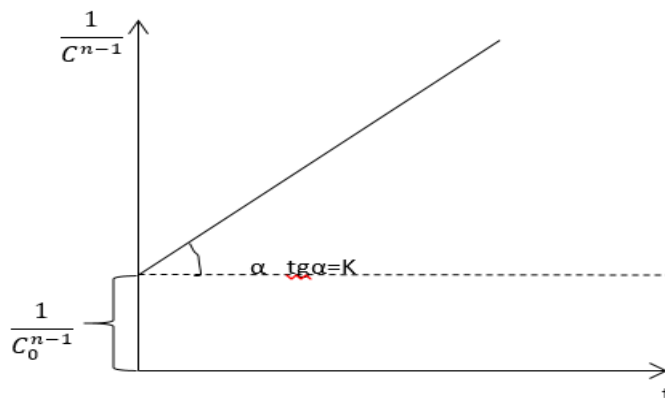


Рис. 30. График прямолинейной зависимости концентрации от времени проведения реакции n-го порядка

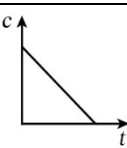
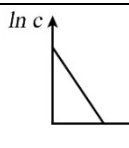
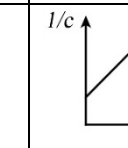
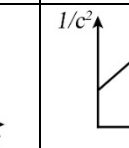
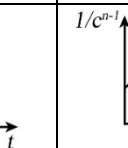
Период полураспада вещества A обратно пропорционален $(n - 1)$ -ой степени начальной концентрации:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}$$

Для сопоставления и лучшего запоминания составим таблицу всех необходимых кинетических параметров для элементарных реакций разного порядка.

Таблица 2

Кинетические параметры простых реакций разного порядка

Порядок Параметры	0	1	2	3	n
Кинетическое уравнение (константа скорости)	$k = \frac{1}{t}(C_0 - C)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$k = \frac{1}{t} \frac{(C_0 - C)}{C_0 * C}$	$k = \frac{1}{t} \frac{(C_0^3 - C^3)}{C_0^2 * C^2}$	$k = \frac{1}{t} \frac{(C_0^{n-1} - C^{n-1})}{C_0^{n-1} * C^{n-1}}$
Размерность константы	$t^{-1} * C$	t^{-1}	$t^{-1} * C^{-1}$	$t^{-1} * C^{-2}$	$t^{-1} * C^{-(n-1)}$
Уравнение прямой зависимости концентрации от времени реакции	$C = -kt + C_0$	$\ln C = -kt + \ln C_0$	$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$	$\frac{1}{C^2} = kt + \frac{1}{C_0^2}$	$\frac{1}{C^{n-1}} = kt + \frac{1}{C_0^{n-1}}$
График прямой зависимости концентрации от времени					
Период полураспада $t_{1/2}$	$\frac{C_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{kC_0}$	$\frac{3}{2kC_0^2}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1) * C_0^{n-1}}$

Примечание: Для реакций нулевого и первого порядка кинетические параметры специфические, а начиная со второго порядка их можно получить, пользуясь соответствующими кинетическими параметрами n-го порядка.

§3 Экспериментальные методы определения порядка

Порядок реакции нельзя предсказать по уравнению химической реакции, можно только предположить, но точно определить в данных условиях порядок реакции можно только экспериментально, проводя кинетическое исследование, т.е. измеряя текущую концентрацию реагента в течение времени проведения реакции. Методы определения порядка реакции подразделяют на интегральные и дифференциальные в зависимости от того, интегральное или дифференциальное кинетическое уравнение используется для обработки экспериментальных данных.

К интегральным методам относят:

а). **Метод подстановки**, который заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков (от нулевого до третьего) и рассчитывают константу скорости. Если для выбранного порядка рассчитанные значения константы скорости k приблизительно постоянны (с учетом разброса экспериментальных данных), то порядок выбран верно, и изучаемая реакция имеет данный порядок. Если же рассчитанные значения константы скорости систематически возрастают или убывают, то расчет повторяют для другого порядка. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, значит порядок не целое число, и реакция описывается более сложным кинетическим уравнением.

б). **Графический вариант метода** заключается в построении графика прямолинейной зависимости концентраций реагента от времени реакции в соответствующих координатах для целых порядков. Если в координатах, соответствующих одному из порядков, получится прямая линия, то изучаемая реакция имеет данный порядок.

в). **Метод Оствальда-Нойенса**. Кинетические исследования проводят дважды при разных начальных концентрациях (a_1 и a_2) выбранного реагента. Используют зависимость периода превращения τ_α исходного вещества на определенную долю α . Взяв отношение периодов τ_α для двух начальных концентраций, после систематических преобразований получим:

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{\alpha 2}}{\tau_{\alpha 1}}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

Этим методом можно определять, любые порядки реакций, включая дробные и отрицательные.

г). **Метод избытка, или изолирования Оствальда** состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов (например, *A*) изучают при большом избытке других реагентов. Реакцию проводят дважды при разных начальных концентрациях выбранного реагента.

Порядок по веществу *A* рассчитывают по формуле: $n = \frac{\ln \frac{\Delta C_{0,1}}{\Delta t} - \ln \frac{\Delta C_{0,2}}{\Delta t}}{\ln C_{0,1} - \ln C_{0,2}}$, где ΔC_0 и Δt конечные разности начальной концентрации и времени соответственно в опыте 1 и 2. Затем аналогичным способом определяют порядок реакции по другому реагенту.

К дифференциальным методам относится метод Вант-Гоффа, основанный на основном постулате кинетики. $v = k * c^n$. Реакцию проводят дважды при двух разных начальных концентрациях, и после математических преобразований получают:

$$v_1 = kC_1^n, v_2 = kC_2^n \text{ и } n = \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{C_2}{C_1}}$$

§4 Кинетика сложных реакций

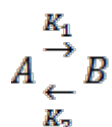
При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют принцип независимости химических реакций:

Если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

Основные типы сложных реакций рассмотрим на примере реакций первого порядка:

4.1 Обратимые реакции

Это реакции, которые одновременно идут в прямом и обратном направлениях.



Скорость реакции v определяется разностью скоростей прямой и обратной реакции $v = v_1 - v_2 = k_1(a - x) - k_2x$, где a – начальная концентрация вещества *A*, x – прореагировало *A* к моменту времени t и образовалось *B* к этому t . В момент равновесия скорости $v_1 = v_2$, а величина x постоянна и равна x_∞ . Решив полученное уравнение: $k_1(a - x_\infty) - k_2x_\infty = 0$, определяем

k_1 и $k_2 \cdot k_1 = \frac{x_{\infty}}{a \cdot t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$; $k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{равновесия}}}$. Если начальная концентрация $B = b$, то $K_{\text{равн.}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_2}$. Кинетические кривые приведены на рис.31.

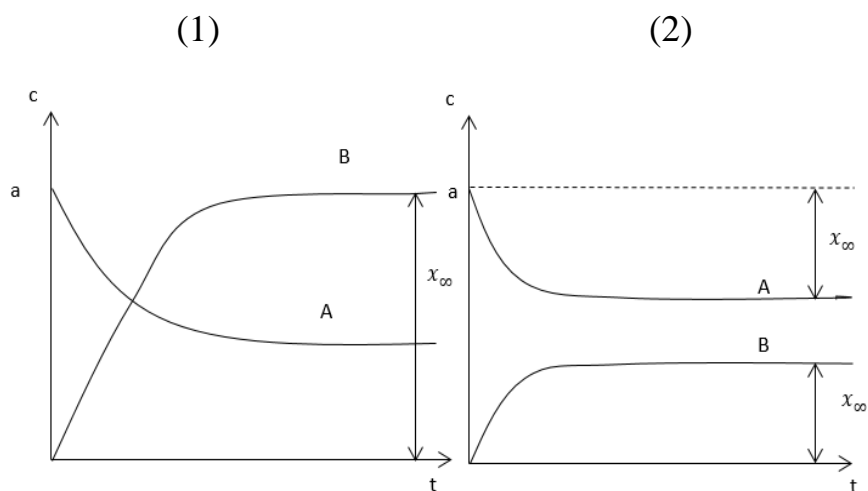
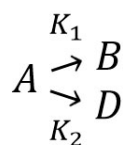


Рис. 31. Зависимость концентрации реагента (А) и продукта (В) от времени для обратимой реакции первого порядка: (1) $k > 1$; (2) $k < 1$

4.2. Параллельные реакции



Скорость реакции $v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$ равна сумме скоростей элементарных стадий по всем направлениям.

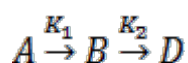
$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}; [A] = a - x = a \cdot \exp [-(k_1 + k_2)t].$$

Для параллельных реакций в любой момент времени t отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

4.3 Последовательные реакции

Это реакции с промежуточными стадиями, в которых промежуточный продукт подвергается дальнейшими превращениям, давая новый продукт:



Используя принцип независимости химических реакций, можно записать:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A];$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B];$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[B].$$

С начальными условиями $[A]_0 = a$; $[B]_0 = [D]_0 = 0$, решая систему уравнений, получим текущие концентрации всех участников реакции:

$$[A] = a \exp(-k_1 t);$$

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)];$$

$$[D] = a - [A] - [B].$$

А изменение концентрации промежуточного вещества как функции времени представлено на рис.32.

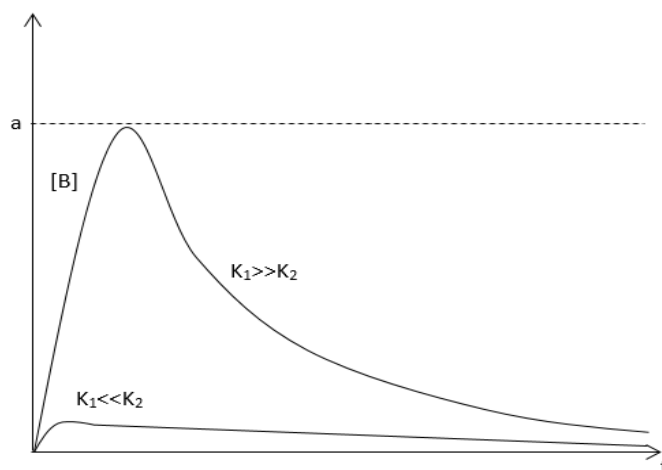


Рис. 32. Зависимость концентрации промежуточного продукта B от времени в системе двух последовательных реакций при различных соотношениях констант скорости первой (k_1) и второй (k_2) стадий

При малых временах до t_{max} концентрация конечного продукта D настолько мала, что его нельзя обнаружить в системе. Время, в течение которого продукт практически отсутствует в системе, называют **индукционным периодом**.

Если промежуточный продукт B неустойчив, т.е. $k_1 < k_2$, то через какое-то время слагаемым $\exp(-k_2 t)$ можно пренебречь в уравнении, по которому определяется $[B]$, и тогда

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t), \text{ а отношение } \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \text{ станет постоянным, и это}$$

состояние называют **переходным равновесием**. А если $k_1 \ll k_2$, то $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$. Это означает, что отношение концентраций промежуточного вещества и исходного равно отношению их периодов полураспада. Такое состояние называют **вековым равновесием**. Оно устанавливается при $t \gg \tau_2$.

§5 Теоретические представления химической кинетики

Основная задача теорий химической кинетики – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

5.1 Влияние температуры на скорость химических реакций

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа: При нагревании на 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза.

Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \text{ где } \gamma - \text{ температурный коэффициент скорости, } (\gamma = 2 \div 4).$$

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применяется только в очень ограниченном интервале температур.

Гораздо более точным является **уравнение Аррениуса**, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \text{ где } R - \text{ универсальная газовая постоянная; } A -$$

предэкспоненциальный множитель, который не зависит от T , а определяется только видом реакции; E_a – энергия активации, энергия, характеризующая высоту энергетического барьера на пути реакции (рис.33.), также не зависит от T и составляет для большинства реакций 50-100 кДж/моль.

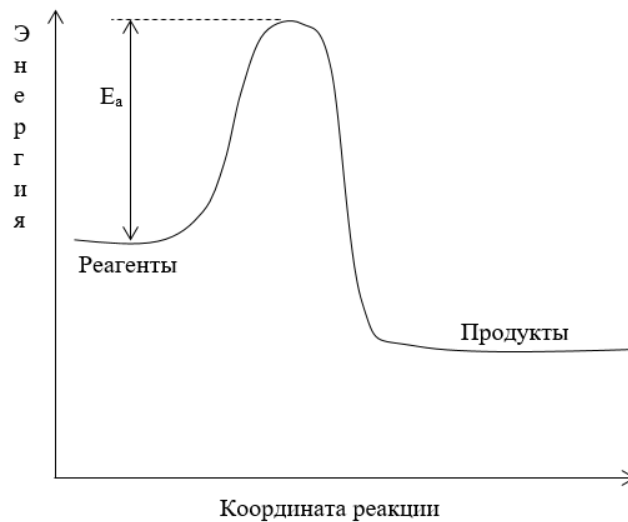


Рис. 33. Изменение энергии системы на пути реакции

Аррениус предположил, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), причем между активными и обычными молекулами существует равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо: $A \leftrightarrow A^* \rightarrow \text{продукты}$. Роль температуры сводится к сдвигу равновесия в ту или иную сторону. С учетом уравнения изобары Вант-Гоффа, показывающим влияние температуры на константу равновесия $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, Аррениус предложил свое уравнение тоже в дифференциальном виде: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$, которое показывает, что на константу скорости реакции влияет температура и энергия активации. Интегрируя это уравнение, можно рассчитать E_a по уравнению:

$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ или по графику (рис.34.), исходя из уравнения прямой:

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

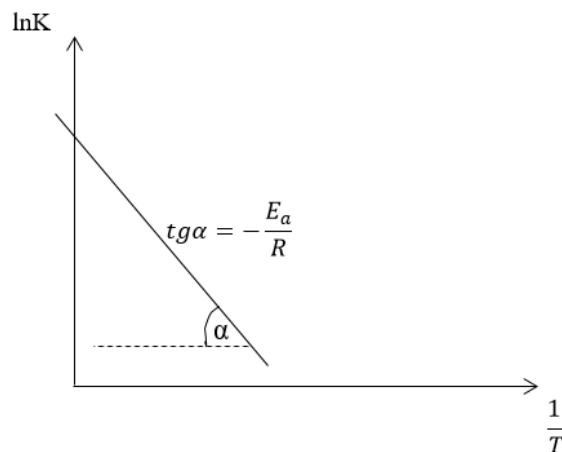


Рис. 34. Экспериментальное определение энергии активации

Аномальную зависимость константы скорости от температуры проявляют некоторые реакции третьего порядка, цепные и фотохимические реакции.

5.2 Теория активных столкновений (ТАС)

В теории активных столкновений скорость бимолекулярных реакций связывают с числом столкновений реагирующих частиц в единице объема за единицу времени. Предполагается, что столкновение частиц приводит к химической реакции, если выполняются два условия:

- 1) поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации E_a ;
- 2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

В кинетической теории газов получено выражение для числа двойных столкновений молекул X и Y в единицу времени в единице объема:

$Z_{XY} = \sigma \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2} n_X n_Y$, где σ – сечение столкновения (имеет размерность площади); M_X и M_Y – молярные массы веществ; T – температура; n_X и n_Y – число молекул в единице объема. Если между молекулами газа нет взаимодействия и молекулы считаются твердыми сферами, то сечение столкновения выражается через радиусы молекул:

$\sigma = \pi(r_x + r_y)^2$. Тогда общее число столкновений будет равно:

$$Z_0 = Z_{XY} = (r_X + r_Y)^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} \right) \right\}^{1/2}.$$

Число столкновений между одинаковыми молекулами:

$$Z_{XX} = 8r_X^2 \left\{ \frac{\pi RT}{M} \right\}^{1/2} * n_X^2.$$

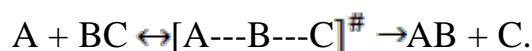
Вероятность того, что при столкновении энергия поступательного движения частиц превысит энергию активации E_a составляет $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

Необходимость правильной пространственной ориентации частиц при столкновении учитывают с помощью **стерического множителя** P. Окончательное выражение для скорости бимолекулярной реакции в рамках ТАС:

$v = P * Z_0 N_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, где P – стерический множитель-константа, характерная для каждой реакции; Z_0 – общее число столкновений, N_A – постоянная Авагадро, E_a – энергия активации, характерная для каждой реакции.

5.3 Теория активированного комплекса (ТАК)

Теория основана на анализе движения ядер по поверхности потенциальной энергии системы реагирующих частиц. (Авторы ТАК: Эйринг, Эванс, Поляни). Константы скорости находят путем решения квантовых уравнений движения по следующей схеме: например, реакция атома А с молекулой ВС идет так:



Потенциальную энергию можно представить как функцию двух межъядерных расстояний, для изображения которой используют проэнергетические линии уровня (рис.35)

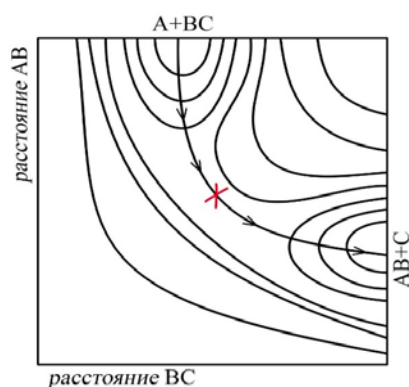


Рис. 35. Поверхность потенциальной энергии для реакции типа А+ВС

Проэнергетические линии – линии, соединяющие точки с одинаковой энергией на диаграмме поверхностной энергии. Пунктиром и стрелками указан путь реакции из ложбины исходных веществ А+ВС в ложбину продуктов реакции АВ+С.

Путь реакции идет через энергетический барьер, отмеченный $\ll x \gg$, – это одномерная кривая с наименьшей энергией, по которому происходит реакция. Другое название пути реакции – **координата реакции**.

Сечение поверхности вдоль этой кривой дает профиль потенциальной энергии для реакции, на котором имеется максимум (рис.36).

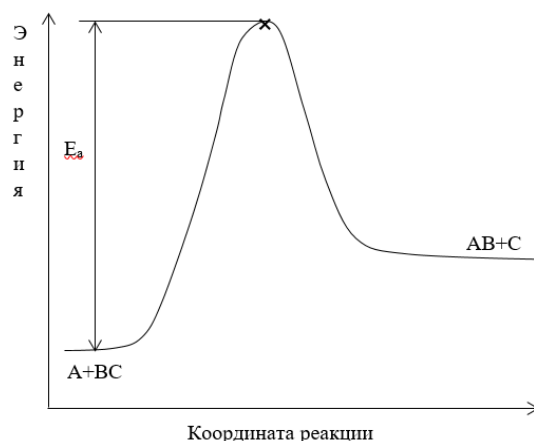


Рис. 36. Профиль потенциальной энергии для реакции А+ВС

Все конфигурации ядер, соответствующие малой области вблизи этого максимума $\langle\langle x \rangle\rangle$, называют **активированным комплексом** или переходным состоянием для данной реакции. Разница между энергией колебаний активированного комплекса и реагентов называют энергией активации E_a .

В ТАК элементарную реакцию рассматривают как одномерное поступательное движение по координате реакции. Для расчета константы скорости используют следующие допущения:

1. Молекулярная система, движущаяся по поверхности потенциальной энергии в направлении продуктов реакции и достигаемая вершины барьера, неизбежно превращается в продукты реакции.
2. Движение по пути реакции может быть описано в терминах классической механики без учета квантовых эффектов.
3. Элементарная реакция происходит адиабатически, т.е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.
4. Элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



Концентрацию активированных комплексов (или константу скорости реакции $K_{(T)}$) можно выразить через термодинамическую константу равновесия.

Основное уравнение ТАК – **уравнение Эйринга** – имеет вид:

$k_{(T)} = \frac{kT}{h} * k_p^\#$, где k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $k_p^\#$ – константа равновесия образования активированного комплекса.

В термодинамическом подходе константу равновесия выражают с помощью обычных термодинамических соотношений через стандартные термодинамические функции образования активированного комплекса – энтропию, энтальпию и энергию Гиббса.

$k_p^\# = \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right)$, где значок $\langle\langle 0 \rangle\rangle$, обозначающий стандартное состояние, опущен для удобства написания.

Тогда основное уравнение ТАК записывают:

$$k_{(T)} = \frac{kT}{h} * \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \frac{kT}{h} * \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) * \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right).$$

Для бимолекулярных реакций энтропийный фактор $\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right)$ интерпретируют как стерический множитель «р» из теории активных столкновений. А энтальпия

активации связана с опытной E_a следующим образом: $\Delta H^\ddagger = E_a - \frac{1}{2}RT$, где $\frac{1}{2}RT \ll E_a$, и можно считать $\Delta H^\ddagger \approx E_a$.

5.4 Теория мономолекулярных реакций

Мономолекулярные реакции в рамках теории активных столкновений (ТАС) описывают с помощью **схемы Линдемана**, согласно которой источником активации молекул служат столкновения с любыми частицами (М): $A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M$, где М – молекула продукта, инертного газа или другая молекула реагента А. Для расчета k_1 используют ТАС:

$$k_1 = P * z_0 N_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Активные молекулы A^* дезактивируются при каждом столкновении: $A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M$. k_2 рассчитывают также как k_1 , принимая $E_a = 0$.

Между активацией молекулы и ее мономолекулярным распадом существует задержка во времени, необходимая для внутримолекулярного перераспределения энергии. Поэтому лимитирующей стадией является $A^* \xrightarrow{k_3} P$, где Р– продукт, и скорость мономолекулярной реакции $v = k_3[A^*]$. Найдя $[A^*]$ из первых двух стадий, получаем выражение для скорости мономолекулярной реакции – уравнение Линдемана:

$$v = \frac{k_1 k_3 [M][A]}{k_2 [M] + k_3}.$$

При высоких давлениях, когда $k_2 [M] \gg k_3$, это уравнение приобретает вид: $v_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k_\infty [A]$ и описывает кинетику реакции первого порядка.

При низких давлениях $k_2 [M] \ll k_3$, когда дезактивацией молекул можно пренебречь, и все активированные молекулы вступают в реакцию, тогда $v = k_1 [M][A]$, т.е. реакция имеет второй порядок, а ее скорость определяется скоростью активации молекул при столкновениях.

Таким образом, схема Линдемана предсказывает возрастание эффективной константы скорости первого порядка и изменение порядка мономолекулярной реакции со второго на первый при увеличении концентрации (давления) частиц реагента. Считается, что этот переход порядка от второго на первый происходит тогда, когда $k_1 = \frac{1}{2} k_\infty = \frac{k_1 k_3}{2k_2}$ при концентрации $[M]_{1/2} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_\infty}{k_1}$. Соответствующее этой концентрации давление называют **давление перехода**.

Хиншельвуд предположил, что активация молекул в рамках схемы Линдемана происходит за счет не только поступательной энергии сталкивающихся частиц, но и за счет внутренних степеней свободы – главным образом, колебательных. Тогда константа скорости активации имеет вид: $k_1 = z_0 * N_A * \frac{(\frac{E_0}{RT})^f}{f!} \exp(-\frac{E_0}{RT})$, где f – число колебательных степеней свободы, определяется по экспериментальным данным.

Активная молекула обладает достаточной энергией, чтобы вступить в реакцию, однако распределение энергии в молекуле не позволяет ей сразу превратиться в продукты, для этого сначала должна быть достигнута конфигурация активированного комплекса. Более детальное рассмотрение распределения энергии между связями в молекуле делается в **теории Слейтера**. Перераспределение энергии внутри молекулы осуществляется только при столкновениях молекул. Реакция происходит тогда, когда энергия на связи, подвергающейся превращению, достигнет критической величины.

Таким образом, схема Линдемана получила **две поправки: поправку Хиншельвуда** о необходимости учета многих степеней свободы, включая внутренние степени свободы, при активации особенно сложных многоатомных молекул; и **поправку Слейтера** о необходимости сосредоточения энергии в определенном виде и в определенном месте (на определенной связи) молекулы. Теория мономолекулярных реакций до конца не разработана. Продолжаются исследования в этой области.

5.5 Кинетика реакций в растворах. Солевые эффекты

К кинетике реакций в растворах можно применить теорию активированного комплекса, разработанную для газового состояния участников реакций. Однако нужно учитывать влияние растворителя на реагирующие частицы, т.к. при этом изменяется E_a , стерический множитель (P) и трансмиссионный коэффициент (X). С помощью формального термодинамического подхода можно приближенно учесть влияние растворителя на скорость реакции через коэффициенты активности реагентов (γ_i), т.е. учитывая активность реагентов $a_i = \gamma_i c_i$, а не молярную концентрацию (c_i).

Тогда для бимолекулярной реакции $A + B \leftrightarrow [AB]^\ddagger \rightarrow$ продукты по ТАК константа скорости в газовой фазе: $k_{\text{газ}} = \frac{kT}{h} X K_{\text{газ}}^\ddagger = \frac{kT}{h} X \frac{c[AB]^\ddagger}{c_A c_B}$, а термодинамическая константа равновесия в растворе $k_{\text{р-р}}^\ddagger$ выражается через

активности: $k_{p-p}^{\#} = \frac{a_{AB}^{\#}}{a_A a_B} = \frac{V_{AB}^{\#} C_{AB}^{\#}}{V_A C_A V_B C_B}$. Отсюда $k_{p-p} = k_{\text{газ}} \frac{V_{AB}^{\#}}{V_A V_B}$. (Введем

обозначение: $k_{p-p} = k$, $k_{\text{газ}} = k_0$). Это **уравнение Бренстеда-Бьеррума**

$k = k_0 \frac{V_{AB}^{\#}}{V_A V_B}$ означает, что константы скорости реакции, проведенной в газовой

фазе и в каком-либо растворителе отличаются, и связано это с взаимодействием

реагирующих частиц с молекулами растворителя. Это взаимодействие

учитывается через член уравнения, содержащий коэффициенты активности

реагентов. Важное подтверждение ТАК получила для реакций между ионами

в растворах сильных электролитов, т.к. в этом случае коэффициенты

активности могут быть вычислены из теории сильных электролитов с помощью

предельного закона Дебая-Гюккеля: $\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$, где A – теоретический

коэффициент, который для водных растворов равен 0,509; z_i – заряд i -го иона; I

– ионная сила раствора, которая рассчитывается по формуле $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$

по моляльной концентрации m_i каждого иона и его заряду z_i . Принимая, что

заряд активированного комплекса $AB^{\#}$ равен алгебраической сумме $z_A + z_B$

зарядов реагирующих ионов, после математических преобразований получим

$\lg \frac{k}{k_0} = 2Az_A z_B \sqrt{I}$. Влияние ионной силы раствора на константу скорости

между ионами из-за изменения коэффициента активности ионов

в растворах сильных электролитов называется **первичным солевым**

эффектом.

Если в бимолекулярной реакции участвуют два иона с одинаковыми

знаками зарядов ($z_A z_B > 0$), то $\lg \left(\frac{k}{k_0} \right) > 0$, и константа скорости увеличивается

с увеличением ионной силы раствора – это **положительный солевой эффект**.

Если же заряды ионов противоположны ($z_A z_B < 0$), то константа скорости

уменьшается с ростом ионной силы – **отрицательный солевой эффект**.

График в координатах $\lg \frac{k}{k_0}$ от \sqrt{I} представляет собой прямую линию,

выходящую из начала координат, наклон линии определяется произведением

$z_A z_B$ (рис.37).

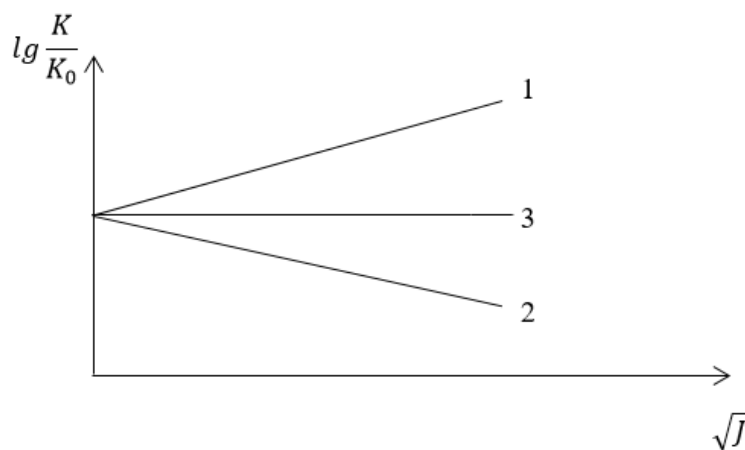


Рис. 37. Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции между ионами разной зарядности: 1 – положительный солевой эффект; 2 – отрицательный эффект; 3 – нет солевого эффекта

В реакциях с участием одного из ионов слабого электролита добавление постороннего сильного электролита может влиять на константу диссоциации слабого электролита, следовательно, на концентрацию его ионов и на скорость реакции. Это вторичный солевой эффект.

5.6 Фотохимические реакции

Многие фотохимические реакции происходят под действием электромагнитного излучения. Различные виды излучения способны активизировать разные виды движения в молекуле – вращательное, колебательное, электронное. Энергия одного кванта излучения (E) связана с длиной волны (λ) соотношением – уравнение Эйнштейна: $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, где ν – частота излучения; h – постоянная Планка; c – скорость света. Один моль квантов света иногда называют эйнштейном. В качестве единиц энергии часто используют «обратные сантиметры», см^{-1} . Энергия излучения, выраженная в обратных сантиметрах, связана с длиной волны соотношением: $E = \frac{1}{\lambda}$. Для возбуждения большинства фотохимических реакций используют видимое или УФ-излучение.

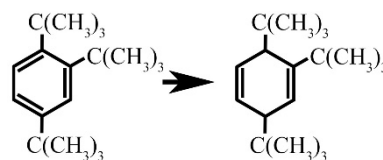
Согласно первому закону фотохимии (Гротгус, 1817, Дрепер, 1830), фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом.

Второй закон фотохимии (Штарк, Эйнштейн, 1912): каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы.

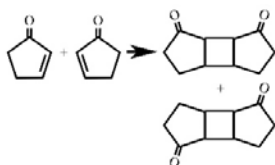
При поглощении видимого или УФ света молекула переходит в возбужденное электронное состояние: $A + h\nu \rightarrow A^*$.

Поглощение света может привести к разнообразным химическим превращениям электронно-возбужденной молекулы. Основные типы первичных фотохимических процессов следующие:

1. Диссоциация на радикалы, пример: $RCHO \rightarrow R^\cdot + \dot{C}HO$;
2. Диссоциация на молекулы, пример: $RCHO \rightarrow RH + CO$;



3. Внутримолекулярная перегруппировка:
4. Изомеризация, например, $\text{цис}RCH = CHR \rightarrow \text{транс}RCH = CHR$;
5. Отрыв атома водорода, например, $(C_6H_5)_2CO + RH \rightarrow (C_6H_5)_2COH + R$;



6. Димеризация, например,
7. Ионизация, например, $A^* \rightarrow A^+ + e^-$;
8. Внешний перенос электрона, например, $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$;
9. Внутренний перенос электрона, это реакции типа $DVA \rightarrow D^+VA^-$, где **D** – донор, **V** – мостик, **A** – акцептор электрона.

Эффективность фотохимической реакции характеризуют **квантовым выходом**, который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}$$

По значению квантового выхода все фотохимические реакции можно разбить на три группы:

1. $\varphi=1$, например $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$
2. $\varphi < 1$, например $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$, $\varphi=0,14 \div 0,2$. В результате первичного процесса образуются устойчивые молекулы, и фотохимическая реакция на этом заканчивается.
3. $\varphi > 1$, первичная реакция приводит к появлению реакционно-способных частиц (радикалов), и возможны вторичные процессы – цепные реакции или рекомбинация. Например, для реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $\varphi=10^4 \div 10^6$.

Поглощение монохроматического пучка света однородной средой подчиняется **закону Ламберта-Бера**:

$I = J_0(1 - e^{-kcl})$, где J_0 – интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света; J – интенсивность поглощенного света, k – коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя, c – молярная концентрация вещества. Этот же закон применяют в логарифмическом виде: $\lg \frac{J_0}{J_0 - J} = Ecl$, где E – молярный коэффициент поглощения (экстинкции) пропорционален коэффициенту k : $E = \frac{k}{\ln 10}$. Величину $\frac{J_0}{J_0 - J} = A$ и называют **оптической плотностью**. Величина $(J_0 - J)$ описывает интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой. Отношение интенсивности прошедшего света к исходной интенсивности называют **коэффициентом пропускания** (T):

$$T = \frac{J_0 - J}{J_0}, A = -\lg T.$$

Согласно закону Вант-Гоффа количество вещества, которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощенной энергии света.

Из законов Ламберта-Бера и Вант-Гоффа следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции: $v = -\frac{dc}{dt} = \varphi * J_0(1 - e^{-kcl})$, где φ – квантовый выход реакции.

Если толщина поглощающего света мала, и $kcl \ll 1$, то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту: $v = (\varphi J_0 kl) * c$.

Если толщина поглощающего света велика, и $kcl \gg 1$, то весь свет поглощается, и скорость реакции определяется только величиной J_0 , т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту: $v = \varphi J_0$.

Кинетика фотохимических реакций описывается обычными дифференциальными уравнениями, выражающими закон действующих масс. Отличие от обычных реакций с термическим возбуждением состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсивностью поглощенного света. Квантовый выход первичных фотохимических реакций не зависит от температуры.

5.7 Цепные реакции

Цепные реакции – это химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений активных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции [2].

Активными частицами могут быть свободные радикалы, ионы, атомы и возбужденные молекулы. В цепных реакциях превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов. К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисления, хлорирования, бромирования, полимеризация, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии и др [3].

Начинается цепная реакция с **зарождения цепи**, т.е. с образования свободных радикалов. Следующая стадия – **развитие цепи**, что характеризуется **длиной цепи** – это число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи. Длина цепи зависит от соотношения между числом активных молекул, образующихся в единицу времени и расходуемых на получение продукта реакции и другие процессы.

Далее может произойти **обрыв цепи** – это процесс, в результате которого активные частицы или исчезают, или дезактивируются. Обрыв цепи может произойти в результате столкновения активной частицы со стенкой сосуда и дезактивации в результате адсорбции на стенке или взаимодействия с другой активной частицей. Поэтому важное значение имеет форма и материал сосуда, в котором протекает цепная реакция. Для цепных реакций характерна зависимость их скорости от присутствия инертных примесей, от удельной поверхности реакционного сосуда.

Известны две разновидности цепных реакций: с **неразветвленными** и с **разветвленными цепями**. Первые возникают в случае, если одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной новой активной частицы, вторые – двух и более новых активных частиц.

Для регулирования скорости и торможения разветвленных цепных реакций в реакционную смесь добавляют вещества, называемые **замедлителями** или ингибиторами, обрывая цепь, они уменьшают скорость процесса.

При протекании цепных реакций с разветвлением цепи наблюдается **цепной взрыв** или **воспламенение**. Верхние и нижние температуры воспламенения зависят от температуры, формы сосуда и примесей в реакционной газовой смеси. Вне области воспламенения реакция течет

медленно и стационарно. Возникновение цепного воспламенения или взрыв объясняется лавинообразным нарастанием числа активных частиц (свободных радикалов).

§6 Катализ

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

Положительный катализ – скорость реакции увеличивается в присутствии катализаторов.

Отрицательный катализ – скорость реакции уменьшается при добавлении веществ, которые называют **ингибиторами**.

Гомогенный катализ – реагенты и катализатор находятся в одной фазе, чаще это газовая или жидкая фаза.

Гетерогенный катализ – реагенты и катализатор находятся в разных фазах.

Катализатор – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Биологические катализаторы белковой природы называют **ферментами**.

Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, уменьшая высоту энергетического барьера, т. е. уменьшая (E_a) энергию активации (рис.38).

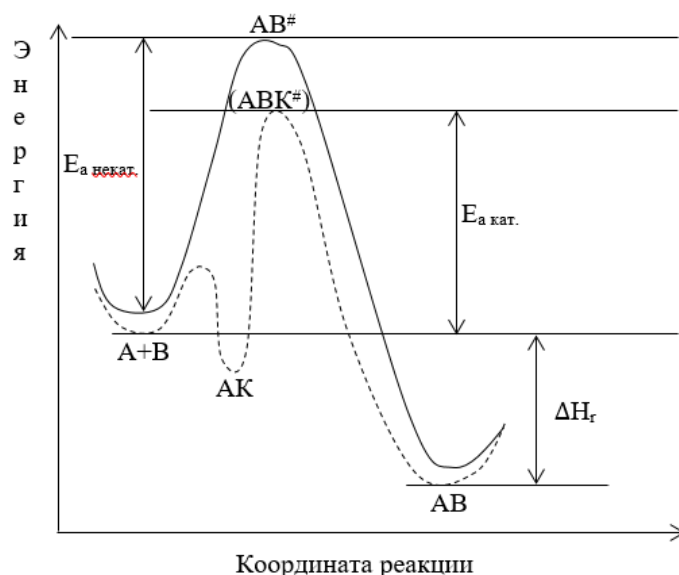


Рис. 38. Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная линия соответствует реакции без катализатора; пунктирная – каталитической реакции.

Тепловой эффект ΔH_r такой же, как и в отсутствие катализатора

Если предэкспоненциальный множитель K_0 в уравнении Аррениуса: $k = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}}$ при добавлении катализатора не изменяется, то отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакции будет равно:

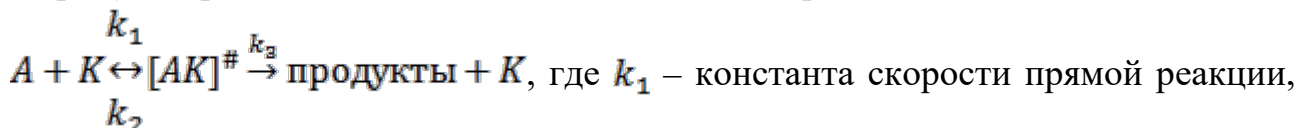
$$\frac{k_{\text{кат.}}}{k_{\text{некат.}}} = \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right), \text{ где } \Delta E_a = E_{a \text{ некат.}} - E_{a \text{ кат.}}$$

Например, при $\Delta E_a = 40$ кДж/моль и $T = 300$ К скорость реакции увеличится в $9 \cdot 10^6$ раз.

Так как изменение термодинамических функций в химических реакциях определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути реакции – от промежуточных стадий (закон Гесса), то **Катализатор** не может повлиять ни на $\Delta_r H$, ни на $\Delta_r G$, ни на K равновесия (в случае обратимой реакции). Катализатор изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики.

6.1 Гомогенный катализ

Это реакции, когда все участники реакции и **кат** находятся в одной фазе, чаще в газообразной или жидкой. Простейшая схема гомогенного катализа включает образование активированного комплекса, в составе которого присутствует катализатор и реагенты, а затем происходит превращение его в продукты реакции и высвобождение катализатора:



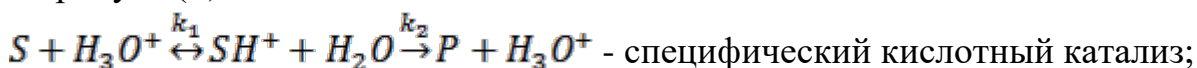
k_2 – константа скорости обратной реакции, k_3 – константа скорости образования продуктов.

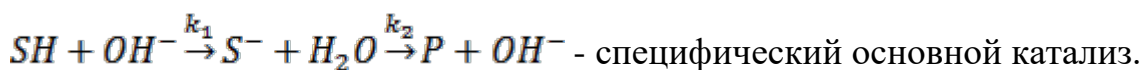
$v = k_3 [ABK]^\ddagger = \frac{k_1 [A][B][K]}{k_2 + k_1 [A][B]}$. Это уравнение Шпитальского лежит в основе кинетики гомогенного катализа.

Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Многие гомогенные каталитические реакции катализируются кислотами или щелочами, их относят к специфическому **кислотному или основному катализу**.

Простейший механизм этих реакций включает взаимодействие субстрата (S) с каталитической частицей, и превращение образующегося комплекса в продукт (P):

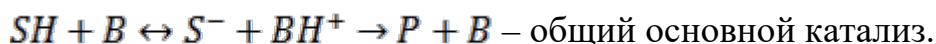




Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации протонированной формы субстрата: $v = k_2[SH^+]$.

Текущая концентрация субстрата $[S]$ связана с его начальной концентрацией уравнением материального баланса: $[S]_0 = [S] + [SH^+]$. Тогда скорость каталитической реакции можно выразить уравнением: $v = k[S]_0$, где k – эффективная константа скорости зависит от кислотности среды; $lgv = const + lg[H^+]$ (рис. 39).

Общий кислотный или основной катализ осуществляется кислотами (HA) или основаниями (B) Бренстеда:



Для реакций общего кислотного или основного катализа с одним и тем же субстратом известны **корреляционные соотношения Бренстеда** между константами скорости каталитических реакций и константами кислотности (k_a) или основности (k_b) катализатора: $k_{HA} = constk_a^\alpha$; $k_B = constk_b^\beta$, где α и β – эмпирические параметры, не превышающие 1 и постоянные для данной реакции.

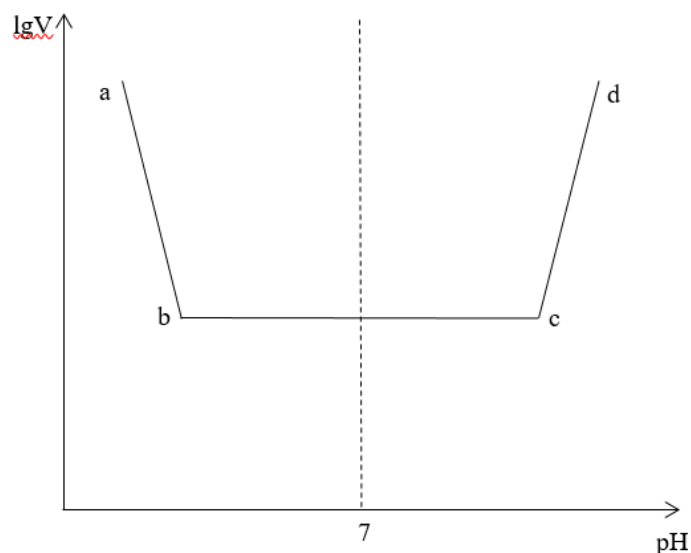
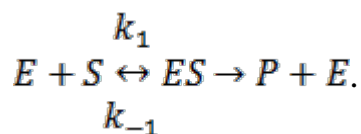


Рис. 39. Зависимость скорости каталитической реакции от кислотности среды: отрезок **ab** соответствует специфическому кислотному катализу; **cd** – специфический основной катализ; **bc** – общий кислотно-основной катализ

К разновидности гомогенного катализа относят **ферментативный катализ**. Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют **ферментами** или

энзимами. Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного активированного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом – субстратом (S) и превращение этого комплекса в продукт реакции (P):



С учетом уравнения материального баланса $[E] = [E_0] - [ES]$, где $[E]_0$ – начальная концентрация фермента; $[ES]$ – концентрация промежуточного комплекса, в который входит фермент E и субстрат S , поэтому $[E]$ – текущая концентрация фермента в данный момент времени t . Тогда скорость образования продукта P можно записать: $v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{k_s + [S]}$, где

$k_s = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]}$ – субстратная константа. При увеличении концентрации субстрата скорость реакции стремится к предельному значению: $v_{max} = k_2[E]_0$.

Скорость реакции связана с максимальной скоростью соотношением: $v = \frac{v_{max}[S]}{k_s + [S]}$. Если $k_2 \gg k_1$, получают **уравнение Михаэлиса-Ментен:**

$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{v_{max}[S]}{k_M + [S]}$, где $k_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ – константа Михаэлиса, которая характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату, численно она равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости ферментативной реакции.

Типичные значения $k_M = 10^{-6} \div 10^{-2}$ моль/л, иногда ее называют **числом оборотов фермента**. Уравнение Михаэлиса-Ментен можно записать в других координатах, удобных для обработки экспериментальных данных: $\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{k_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S]}$. Построив прямую линию в координатах $\frac{1}{v} \sim \frac{1}{[S]}$, экспериментально по графику можно определить v_{max} и k_M .

6.2 Гетерогенный катализ

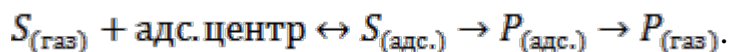
Это сложные каталитические реакции в газовой или жидкой фазе, протекающие на поверхности твердого катализатора. Можно выделить пять основных стадий:

- 1) диффузия вещества к поверхности катализатора;
- 2) обратимая адсорбция вещества;
- 3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
- 4) обратимая десорбция продуктов с поверхности;

5) диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора в объем.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной – лимитирующей из этих стадий.

Если не рассматривать диффузию (1 и 5-ая стадии) и считать, что равновесие адсорбция \leftrightarrow десорбция (2 и 4-ая стадии) устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое (3-ья стадия), где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм описывается схемой:



Энергетический профиль реакции гетерогенного катализа изображен на рис. 40.

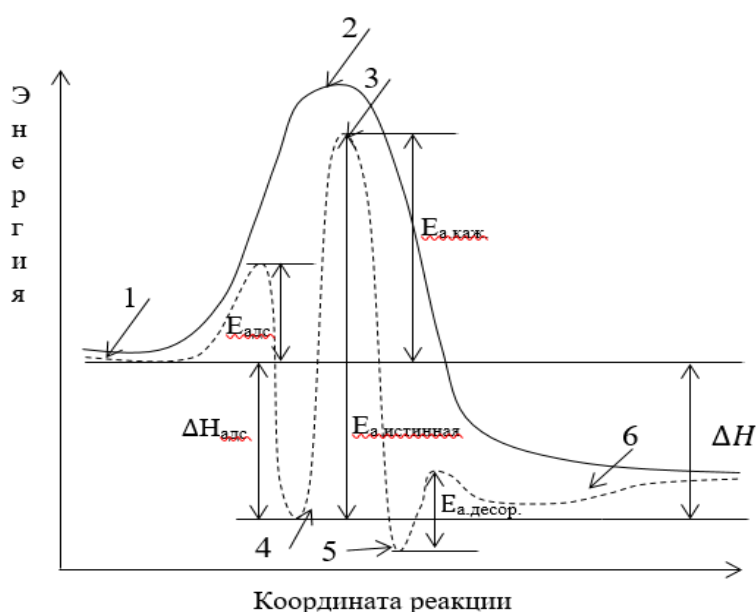


Рис. 40. Изменение энергетического профиля химической реакции при гетерогенном катализе. Сплошная линия соответствует реакции без катализатора, пунктирная – каталитической реакции. 1 – реагенты; 2 – гомогенный активированный комплекс; 3 – адсорбированный активированный комплекс; 4 – адсорбированные реагенты; 5 – адсорбированные продукты; 6 – продукты в объеме

На энергетическом профиле реакции, протекающей на поверхности катализатора, появляются дополнительные максимумы и минимумы, связанные с процессами адсорбции реагентов (1→4), десорбции продуктов (5→6) и химической реакции в адсорбционном слое (4→5).

Кажущаяся энергия активации гетерогенной реакции ($E_{a \text{ каж.}}$) меньше истинной энергии активации ($E_{a \text{ ист.}}$) на величину теплового эффекта (ΔH) адсорбции реагента: $E_{a \text{ каж.}} = E_{a \text{ ист.}} - \Delta H_{\text{адс.}}$.

Наибольшее значение в теории гетерогенного катализа имеет мультиплетная теория Баландина (XX в.), основанная на теории промежуточных соединений Сабатье-Ипатьева и теории активных центров Тейлора. Позднее появилась электронная теория гетерогенного катализа и др.

ГЛАВА VII. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов и ионов). Для электродных процессов равновесие характеризуется отсутствием в системе электрического тока. Это состояние не зависит от времени и к нему можно применять законы термодинамики.

§1 Термодинамика растворов электролитов

Электролиты – это химические соединения, которые в растворе полностью или частично диссоциируют на ионы. Различают **сильные** и **слабые электролиты**. **Сильные электролиты** диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. Это некоторые неорганические основания NaOH и кислоты HCl, HNO₃, H₂SO₄, а также большинство неорганических и органических солей в водных растворах. **Слабые электролиты** диссоциируют в растворе только частично. Это почти все органические кислоты и основания и некоторые неорганические соединения. Доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых называется **степенью диссоциации**.

Степень диссоциации α электролита связана с константой диссоциации k **законом разведения Оствальда**:

$$k = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * \frac{1}{V},$$

где c – молярность бинарного электролита, $V = \frac{1}{c}$ – разведение (или разбавление) раствора, т.е. объем раствора, в котором находится 1 моль электролита.

Поскольку при диссоциации число частиц в растворе возрастает, растворы электролитов обладают аномальными коллигативными свойствами, и для их описания вводят поправочный **изотонический коэффициент Вант-Гоффа i** , который связан со степенью диссоциации α следующим соотношением: $i=1+\alpha(v-1)$, где v – количество ионов, образующихся при диссоциации одной

молекулы. Тогда коллигативные свойства для электролитов имеют следующий вид: $\pi = icRT$, $\Delta T_{\text{зам.}} = ikc_m$, $\Delta T_{\text{кип.}} = iEc_m$.

В растворах электролитов наблюдаются, как правило, более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитах той же концентрации. Объясняется это электростатическим взаимодействием между ионами, и поэтому нужно применять к растворам электролитов метод активности. **Метод активности** заключается в том, что в термодинамических расчетах используют не аналитическую концентрацию C компонента в растворе, а «исправленную» концентрацию (активность – a), т.е. ту, которую бы он имел, если бы раствор был идеальным: $a_i = \gamma_i m_i$, где γ_i – **коэффициент активности**, который характеризует меру переноса одного моль вещества из реальной среды в идеальную, т.е. учитывает взаимодействие ионов в электролите, m_i – моляльная концентрация ионов.

В растворе сильного электролита, образующего при диссоциации v_+ катионов и v_- анионов: $A_{v_+} B_{v_-} \leftrightarrow v_+ A^{z_+} + v_- B^{z_-}$, химический потенциал электролита складывается из химических потенциалов ионов: $\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$. Химические потенциалы описываются выражениями: $\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ = \mu_+^0 + RT \ln(\gamma_+ m_+)$; $\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- = \mu_-^0 + RT \ln(\gamma_- m_-)$, где μ_+^0 и μ_-^0 – стандартные химические потенциалы катиона и аниона, γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона; m_+ и m_- – моляльные концентрации катионов и анионов.

Подставляя эти выражения в общее значение химического потенциала раствора электролита μ , получаем:

$$\mu = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + (RT \ln a_+^{v_+} + RT \ln a_-^{v_-}) = \mu^0 + RT \ln(a_+^{v_+} a_-^{v_-}) = \mu^0 + RT(\gamma_+^{v_+} m_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} m_-^{v_-})$$

Экспериментально определить активность катиона a_+ и активность аниона a_- невозможно, поэтому вводят понятие **средней ионной активности** a_{\pm} : $a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}$, где $v = v_+ + v_-$. Аналогично определяют средний ионный коэффициент активности: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}$ и среднюю ионную моляльность: $m_{\pm} = (m_+^{v_+} * m_-^{v_-})^{1/v} = m(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$, где $m = \frac{m_+}{v_+} = \frac{m_-}{v_-}$ – моляльность раствора электролита. Тогда $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ и уравнение для химического потенциала записывают в следующем виде:

$\mu = \mu_0 + RT \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm})^{\nu} = \mu^0 + RT \ln(a_{\pm})^{\nu}$, и активность электролита равна:
 $a = (a_{\pm})^{\nu} = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu} (\nu_+^{\nu} + \nu_-^{\nu})$.

За **стандартное состояние** выбирается состояние воображаемого раствора, в котором одновременно активность, концентрация и коэффициент активности равны единице.

Для растворов электролитов вводится понятие **ионная сила раствора** как мера электростатического взаимодействия ионов, которая определяется по формуле: $I = 0,5 \sum m_i z_i^2$, где m_i – моляльная концентрация, z_i – заряд иона (в единицах заряда протона). Это эмпирическое **правило ионной силы**: коэффициенты активности ионов не зависят от природы ионов, находящихся в растворе, а зависят от ионной силы раствора. Правило справедливо при концентрациях $0,01 \div 0,1$ моль * кг⁻¹. Для среднего коэффициента активности выполняется **предельный закон Дебая-Хюккеля**:

$\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$, где $A = \text{const}$, зависящая от природы растворителя, а для водного раствора $A \approx 0,5$; z_+ , z_- – заряды катиона и аниона, I – ионная сила раствора.

1.1 Возникновение скачков потенциала на границах фаз

При соприкосновении проводников первого рода с электролитом на границе электрод – раствор возникает **двойной электрический слой (ДЭС)**.

Например, медный электрод погрузили в раствор CuSO_4 . Химические потенциалы ионов меди в растворе и в металле неодинаковые. Если $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{раствор}} > \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{металл}}$, то часть ионов меди из раствора дегидратируются и перейдет на металл, создав на нем положительный заряд, который будет препятствовать дальнейшему переходу ионов Cu^{2+} из раствора на металл и приведет к образованию вблизи электрода слоя притянутых к нему анионов SO_4^{2-} (рис.41). Установится так называемое **электрохимическое равновесие**, при котором химические потенциалы ионов Cu^{2+} в растворе и в металле будут отличаться на величину разности потенциалов образующегося при этом ДЭС:
 $2F\varphi = \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{р-р}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{Me}}$.

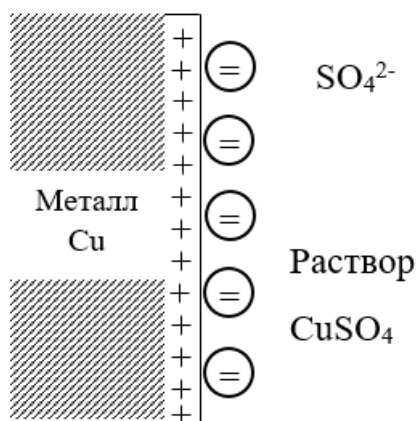


Рис. 41. Схема двойного электрического слоя ДЭС (плоская модель) при условии, что $\mu_{Cu^{2+}}_{раствор} > \mu_{Cu^{2+},металл}$

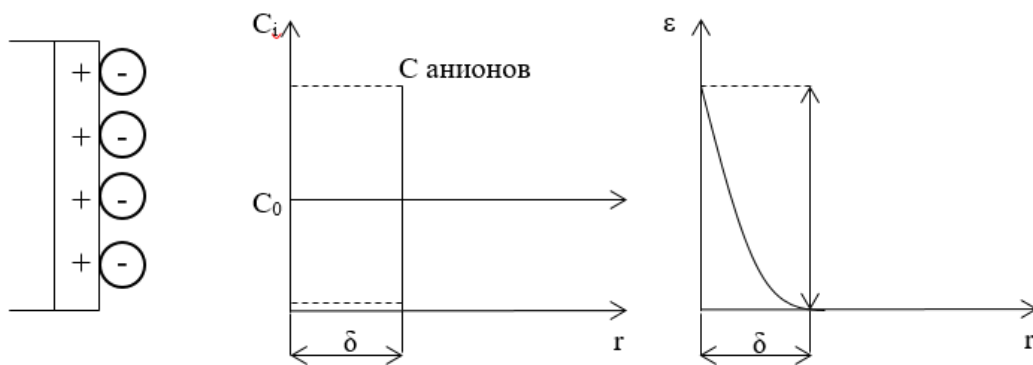
Можно выбрать такую концентрацию электролита ($CuSO_4$), при которой химические потенциалы ионов Cu^{2+} в металле и в растворе одинаковы. Растворы такой концентрации получили название **нулевых растворов**. При погружении металла в его нулевой раствор на поверхности электрода не возникает двойного электрического слоя. Однако разность потенциалов между металлом и раствором не равна нулю. Потенциал электрода в нулевом растворе называется **потенциал нулевого заряда**. В системе, состоящей из нескольких фаз различают следующие типы разностей потенциалов (скачки потенциалов): **Гальвани-потенциал** – это разность электрических потенциалов между двумя точками, находящимися в двух разных фазах. Это могут быть разности потенциалов на поверхности соприкосновения металла с другим металлом или диэлектриком. Измерить его невозможно.

Вольта-потенциал – это разность потенциалов между двумя точками в вакууме или диэлектрике, находящимися вблизи поверхностей двух металлов (на расстоянии порядка $10^{-5} \div 10^{-4}$ см от поверхности каждого металла). Поскольку точки находятся в одной фазе, вольта-потенциал может быть измерен. Вольта-потенциал приблизительно равен разности потенциалов между двумя различными металлами в их нулевых растворах.

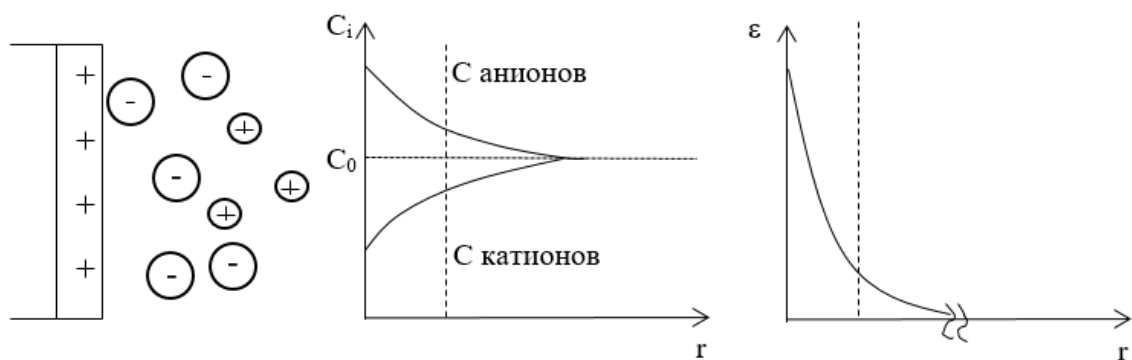
1.2 Строение двойного электрического слоя

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) в растворах 1,1-зарядных поверхностно-инактивных электролитов по Гельмогольцу (а), Гуи-Чапману (б), Штерну (в) и графики изменения концентрации ионов (катионов и анионов) – (c_i), а также потенциала электрода (ϵ) как функции расстояния (r) от поверхности раздела электрод-раствор приведены ниже на рисунке 42.

а) Гельмгольц



б) Гуи-Чапман



в) Штерн

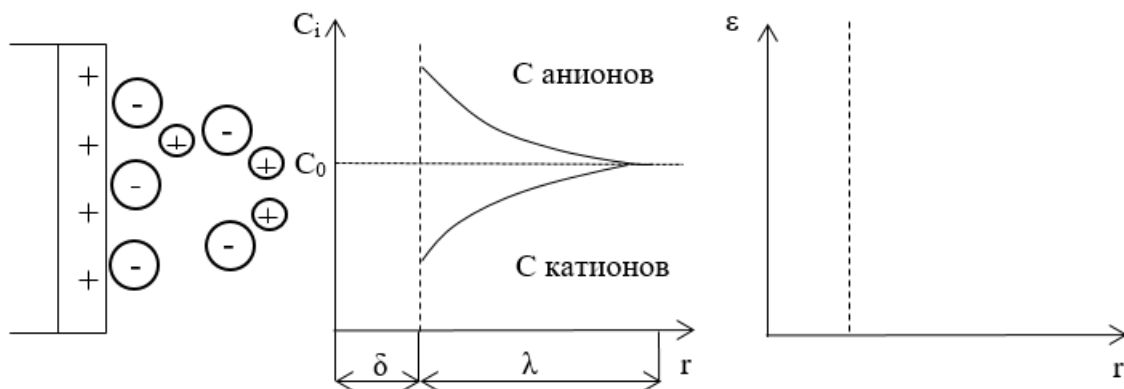


Рис. 42. Строение ДЭС и изменение потенциала в зависимости от расстояния электрода

Общая толщина двойного электрического слоя складывается из толщины плотной части гельмгольцевского слоя (δ), соизмеримой с радиусом частично несольватированного иона, и толщины диффузной части (λ), которая зависит от природы электролита и его концентрации, и от природы растворителя. В бесконечно разбавленных растворах $\lambda \sim 10^{-4}$ см, в концентрированных – практически равна нулю.

Диффузное строение двойного электрического слоя возникает в результате как теплового движения ионов и молекул растворителя, так и в результате взаимного отталкивания одноименных ионов.

§2 Электропроводность растворов электролитов

Электропроводность – это способность растворов электролитов проводить электрический ток, это величина обратная сопротивлению раствора: $K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} * \frac{S}{l} = \kappa * \frac{S}{l}$, где ρ – удельное сопротивление, S – площадь электродов, l – расстояние между электродами, κ – удельная электропроводность, величина обратная удельному сопротивлению.

В системе СИ электропроводность имеет размерность сименс ($C_M = \text{Om}^{-1}$). Удельная электропроводность κ (“каппа”) раствора – это электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью по 1 см² каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность $\text{Om}^{-1} * \text{cm}^{-1}$ или $C_M * \text{cm}^{-1}$.

Для определения удельной электропроводности необходимо знать площадь электродов и расстояние между ними. На практике эти величины не измеряют, а определяют так называемую константу ячейки $k = \frac{l}{S} [\text{cm}^{-1}]$ из

измерения удельной электропроводности стандартного раствора с точно известной κ (например, раствор KCl определенной концентрации). Зная константу ячейки, измерив электропроводность или сопротивление исследуемого раствора, рассчитывают его удельную электропроводность: $\kappa = k * K = \frac{k}{R}$. На кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации электролита обычно наблюдается максимум (рис.43). С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растет, т.к. увеличивается количество ионов в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов межионное взаимодействие возрастает настолько сильно, что это приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению удельной электропроводности. В растворах слабых электролитов скорость движения ионов слабо зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации, что также приводит к уменьшению удельной электропроводности.

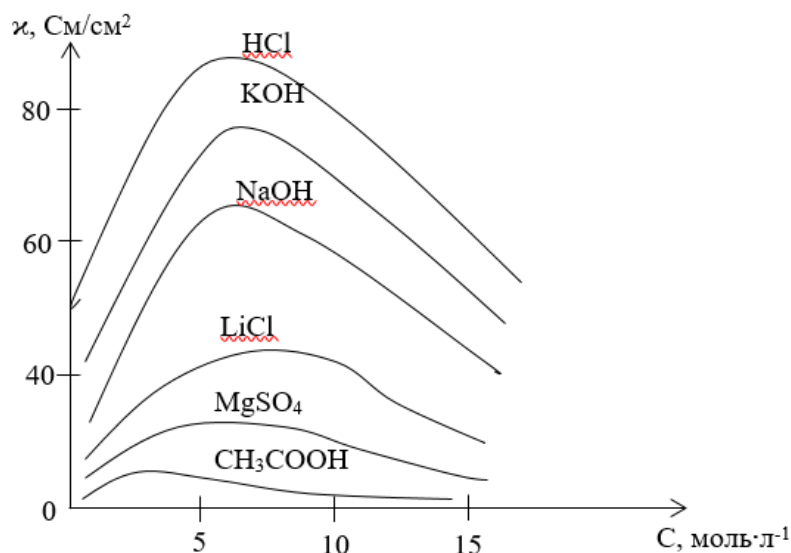


Рис. 43. Зависимость удельной электропроводности κ от концентрации C для некоторых электролитов

Используют также понятие эквивалентная электропроводность – λ («лямбда»). Это электропроводность объема раствора, содержащего 1 г-эquiv растворенного электролита, размерность $[\text{C}_M \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{г-эquiv}^{-1}]$, и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Эквивалентная электропроводность возрастает с ростом разбавления раствора $V = \frac{1}{c}$ и при бесконечном разбавлении, т.е. при бесконечно малой концентрации “ c ” асимптотически приближается к предельному значению λ^0 или λ_∞ , которое называется предельной эквивалентной электропроводностью раствора, соответствующем отсутствию межйонных взаимодействий. Для слабых электролитов предельного значения λ_∞ экспериментально достичь не удается (рис.44).

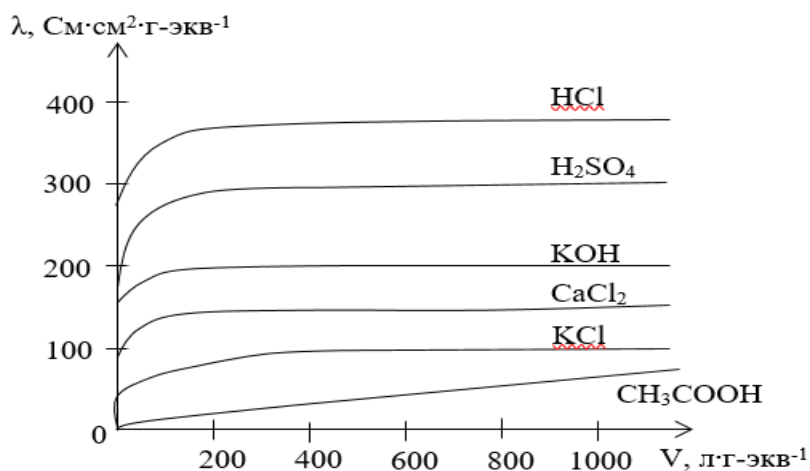


Рис. 44. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для некоторых электролитов

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется **эмпирический закон Кольрауша**: $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$, где λ и λ_{∞} – эквивалентная электропроводность при концентрации c и при бесконечном разведении, A – константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя. Строя график зависимости λ от \sqrt{c} и, экстраполируя прямую на нулевую концентрацию, можно установить значение λ_{∞} для сильного электролита. Для слабых электролитов закон Кольрауша не выполняется.

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения v_i [м*с⁻¹] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [В*м⁻¹]: $v_i = u_i E$. Коэффициент пропорциональности u_i [размерность м²с⁻¹В⁻¹] называется **абсолютной подвижностью** иона. Произведение $u_i F$ (F – постоянная Фарадея) называется **подвижностью** иона λ_i [Ом⁻¹*м²*кг-экв⁻¹]: $\lambda_i = u_i F$. Подвижность иона иногда обозначают U_i при бесконечном разбавлении называется **предельной подвижностью** λ_i^0 или U_i^{∞} . Предельные подвижности некоторых ионов в водном растворе при 250°С проведены в справочнике физико-химических величин.

Закон Кольрауша гласит: эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов: $\lambda_{\infty} = U_+^{\infty} + U_-^{\infty}$.

Физический смысл закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга. Для нахождения предельной подвижности отдельного иона надо знать вклад каждого вида ионов в общую электропроводность раствора.

Доля тока, переносимая данным ионом, называется **числом переноса** (t_i) иона.

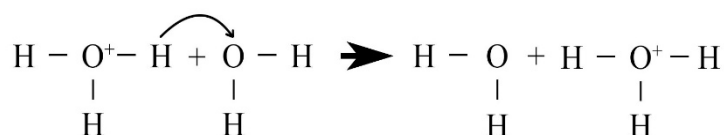
Для бинарного электролита $t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$. Если в растворе содержится несколько электролитов, то $t_i = \frac{I_i}{\sum I_i}$.

По определению $\sum t_i = 1$. Зная числа переноса аниона и катиона можно рассчитать предельную подвижность отдельного иона. Числа переноса зависят от концентрации электролита, от природы растворителя.

Существует ряд экспериментальных методов определения чисел переноса. В **методе Гитторфа** числа переноса определяют по изменению концентраций катионов и анионов в анодном и катодном пространствах электрохимической ячейки, вызванному пропусканием через раствор определенного количества электричества с помощью постоянного тока.

В методе движущейся границы числа переноса определяют по перемещению границы между двумя растворами при пропускании постоянного тока.

Предельные подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах в несколько раз превышают предельные подвижности других ионов. Это явление объясняют особенным **эстафетным механизмом** проводимости этих ионов. По этому механизму в **кислой среде** осуществляется перенос протона от иона гидроксония к соседней молекуле воды, ориентированной особым образом: $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$



В **щелочной среде** происходит аналогичный перенос протона от молекулы воды к иону гидроксония: $OH^- + H_2O \rightarrow H_2O + OH^-$



Поскольку протон труднее отщепляется от молекулы воды, чем от иона гидроксония, подвижность иона гидроксила меньше, чем подвижность иона водорода.

Теоретически описать электропроводность разбавленных растворов сильных электролитов позволила **теория Дебая-Хюккеля-Онсагера**.

Каждый ион (центральный ион) в растворе окружен ионной атмосферой противоположного знака. Существованием ионной атмосферы обусловлены два эффекта, которые вызывают замедление движения ионов в растворе – электрофоретический и релаксационный.

Электрофоретический эффект вызывается тем, что под действием электрического поля центральной ион и окружающая его ионная атмосфера движутся в противоположные стороны. При движении ион смещается из центра своей ионной атмосферы, в результате чего нарушается ее симметрия, и плотность заряда позади иона оказывается больше, чем впереди него. В результате на центральный ион действует возвращающая сила, замедляющая его движение. Этот эффект называется **релаксационным**, или эффектом асимметрии ионной атмосферы. Учет обоих эффектов приводит к уравнению **Дебая-Хюккеля-Онсагера**:

$\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c}$, где A и B – коэффициенты, описывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты и зависящие

от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, а также от зарядов ионов электролита. Это уравнение дает теоретическое обоснование закону Кольрауша и по форме аналогично эмпирическому уравнению Кольрауша: $\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$.

Подтверждением двух эффектов, замедляющих движение ионов в растворе, являются работы Вина, Дебая и Фалькенхагена.

Эффект Вина выражен в том, что, если к раствору электролита приложить постоянное электрическое поле высокой напряженности (порядка 10^7 В*м⁻¹), то ионы в растворе движутся настолько быстро, что ионная атмосфера не успевает сформироваться, в результате чего исчезают оба эффекта торможения – релаксационный и электрофоретический, и электропроводность раствора стремится к предельному значению λ^0 .

Эффект Дебая-Фалькенхагена выражен в том, что под действием переменного электрического поля достаточно высокой частоты ион не успевает сместиться на заметное расстояние от центра своей ионной атмосферы, поэтому ее симметрия сохраняется, в результате чего исчезает релаксационный эффект, что приводит к возрастанию электропроводности, но до величины меньшей, чем предельная электропроводность λ^0 , т.к. ионная атмосфера есть, и электрофоретический эффект сохраняется.

§3 Электрохимические цепи

Электрохимические цепи – системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом. Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют **гальваническими элементами**.

3.1 Классификация цепей

Химические цепи – источником электрической энергии является энергия Гиббса, протекающей в системе окислительно-восстановительной («токообразующей») химической реакции. Реакции окисления и восстановления («полуреакции») в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены. Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**, электрод, на котором происходит восстановление, – **катодом**. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно получить большое число гальванических элементов.

Концентрационные цепи состоят из одинаковых электродов, но отличаются концентрацией веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Концентрационные цепи можно составить из электродов с разной концентрацией растворов (электроды I и II рода) или с разным давлением газа (газовые электроды). (См. ниже классификацию электродов).

Электрохимическая цепь называется **правильно разомкнутой**, если на ее концах находятся одинаковые металлы. На практике это обычно достигается подключением к обоим концам электрохимической цепи проводников (клемма) из одного и того же металла (например, медных). Разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи называется **электродвижущей силой** (ЭДС). Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС однозначно связана с ΔG протекающей в нем химической реакции:

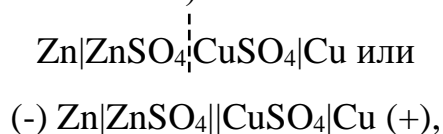
$A_{max} = -\Delta G = zFE$, где A_{max} – полезная электрическая работа, которую может совершить гальванический элемент, z – число электронов, участвующих в Red-Ox реакции, F – постоянная Фарадея, E – ЭДС элемента.

Электрохимические цепи являются **равновесными** только в том случае, если они не содержат границы раздела между разными растворами, т. е. являются **цепями без переноса**, и кроме того, если ЭДС цепи **скомпенсирована** разностью потенциалов от внешнего источника тока. **Цепи с переносом** не являются полностью равновесными, поскольку на границе раздела двух растворов происходит диффузия катионов и анионов. В результате на границе раздела возникает **диффузионный потенциал** – дополнительная разность потенциалов, обусловленная разной скоростью переноса катионов и анионов через границу двух растворов. Для приближенной оценки величины диффузионного потенциала, возникающего на границе двух растворов одного и того же 1,1-зарядного электролита с разными концентрациями справедлива частная форма уравнения Планка-Гендерсона: $E_g = \frac{RT}{F} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{a_2}{a_1}$, где a_1 и a_2 – средние активности ионов в граничащих растворах, λ_+ и λ_- – подвижности катиона и аниона.

Для уменьшения диффузионного потенциала между растворами помещают **солевой мостик** – концентрационный раствор нейтральной соли, подвижности катиона и аниона которой приблизительно одинаковы (KCl, KNO₃, NH₄NO₃). В результате одна граница между растворами заменяется двумя границами: раствор 1 – солевой мостик и солевой мостик – раствор 2. Однако диффузионные потенциалы на этих границах обычно близки по величине

и противоположны по знаку, поэтому их суммарный вклад в ЭДС уменьшается, и им можно пренебречь по сравнению с ошибкой эксперимента.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля-Якоби):



где сплошная вертикальная линия обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия \vdash – границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия $\|\text{--}\|$ – солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы слева находился анод (-), а справа катод (+).

Левый электрод (-), (окисление): $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;

Правый электрод (+), (восстановление): $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$;

Общая реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов: $E = E_{\text{п}} - E_{\text{а}} = E_{+} - E_{-}$. ЭДС элемента всегда положительна, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, и $\Delta G < 0$. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция. Элемент Даниэля-Якоби обратим, т.к. самопроизвольно идет прямая реакция, а обратная реакция идет только при наложении напряжения извне – несамопроизвольно. ЭДС зависит от активности растворов – уравнение Нернста: $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}}$, где E^0 – стандартная ЭДС – это ЭДС при активности всех участников реакции равной единице. Активность конденсированных фаз (чистые твердые или жидкие вещества) принимается за единицу, поэтому это ЭДС элемента, когда активности растворов одинаковые; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z – число электронов, участвующих в Red-Ox-реакции, F – число Фарадея.

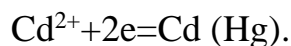
§4 Классификация электродов

Электроды классифицируют по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе.

В электродах первого рода восстановленной формой является металл электрода, окисленной формой – ионы этого металла. Электроды первого рода **обратимы по катиону**, т.е. их потенциал является функцией активности катиона по уравнению Нернста $E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}$.

Примерами электродов I рода являются электроды элемента Даниэля-Якоби: $E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$ и $E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$.

К электродам I рода относятся **амальгамные электроды**, в которых восстановленной формой является амальгама – сплав металла с ртутью. Примером амальгамного электрода является кадмиевый электрод, используемый в элементе Вестона:



Потенциал амальгамного электрода является функцией как активности катиона в растворе, так и активности металла в амальгаме:

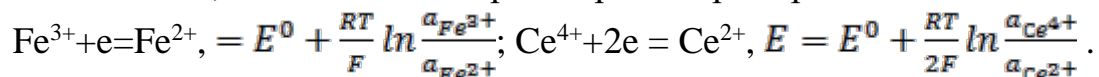
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}.$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Окисленной формой является труднорастворимая соль, а восстановленной – металл и анион соли. Электроды II рода **обратимы по аниону**, т. е. их потенциал является функцией активности аниона. Примерами являются следующие широко распространенные электроды сравнения:

1) хлоридсеребряный электрод (обозначается $Ag|AgCl|Cl^-$), электродная реакция: $AgCl + e = Ag + Cl^-$, $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$;

2) каломельный электрод (обозначается $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$), электродная реакция $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, потенциал $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}$.

Окислительно-восстановительные, или **редокс электроды** состоят из инертного металла (например, платины), который не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества, находящегося в растворе. Например:



К окислительно-восстановительным электродам относятся и **газовые электроды**, которые состоят из инертного металла, на который подается газ, участвующий в электродном процессе. Восстановленной формой является газ, а окисленной – его ионы в растворе. Наиболее известным примером газового электрода является водородный электрод. Его записывают в виде: $Pt|H_2|H^+$, электродная реакция: $2H^+ + 2e = H_2$, электродный

потенциал: $= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$.

Таким образом, потенциал водородного электрода зависит как от активности ионов водорода, так и от давления газообразного водорода. При $a_{H^+} = 1$, $p_{H_2} = 1$ атм. ($E = E^0 = 0$) – это нормальный (стандартный водородный) электрод, потенциал которого принят за нуль.

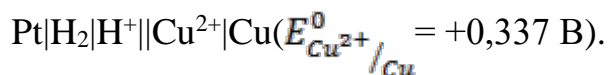
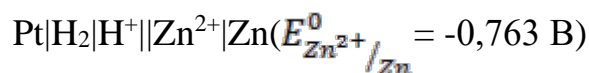
§5 Электродные потенциалы

Потенциал электрода E рассчитывают по формуле Нернста:

$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$, где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции, E^0 – стандартный потенциал электрода (при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. При $T = 25^\circ\text{C}$ величина $\frac{2,3 \cdot RT}{F} = 0,059$. Соответственно стандартная ЭДС гальванического элемента E^0 равна разности стандартных электродных потенциалов $E^0 = E^0_+ - E^0_-$ и связана со стандартной ΔG^0 протекающей в нем химической реакцией: $\Delta G^0 = -zFE^0$.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов (ЭДС) исследуемого электрода и электрода сравнения. Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют стандартный (нормальный) водородный электрод, потенциал которого при всех температурах принят равным нулю.

Стандартный электродный потенциал E^0 электрода равен стандартной ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. При схематическом изображении такой цепи водородный электрод записывают слева, а исследуемый электрод справа. Например, стандартные электродные потенциалы цинкового и медного электродов определяются как ЭДС цепей и равны:



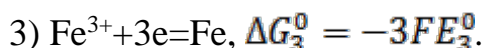
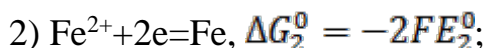
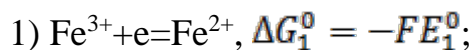
Значения стандартных электродных потенциалов приведены в справочниках физико-химических величин.

Зная значения стандартных потенциалов можно рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента. Например, для элемента Даниэля-Якоби стандартная ЭДС равна:

$$E^0 = E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ В}.$$

Помимо экспериментального измерения, стандартные электродные потенциалы можно рассчитывать по стандартному значению ΔG^0 соответствующих химических реакций. Расчетный метод особенно полезен для тех электродов, которые не могут быть реализованы в электрохимических цепях на практике.

Стандартные потенциалы электродов, содержащих ионы металла в разных степенях окисления, связаны между собой **правилом Лютера**. Например, для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} можно записать следующие электродные реакции:



Третья реакция является суммой первых двух, поэтому:



Если известны два стандартных потенциала, то по правилу Лютера можно рассчитать третий потенциал.

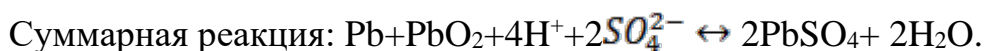
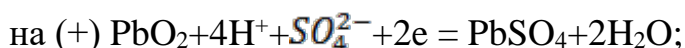
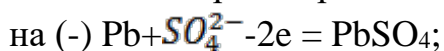
§6 Химические источники тока

Химические источники тока подразделяются на:

- 1) гальванические элементы,
- 2) аккумуляторы и
- 3) топливные элементы.

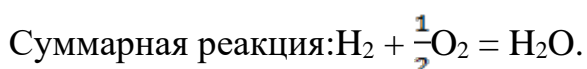
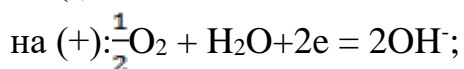
Гальванические элементы (первичные элементы) являются источниками тока одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными.

Аккумуляторы (вторичные элементы) можно использовать многократно, т. к. при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Такое деление нестрогое, т.к. некоторые первичные элементы также могут быть частично заряжены. Наиболее распространенным типом аккумуляторов является свинцовый аккумулятор: $\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2|\text{Pb}$. Один электрод состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2 . Электролитом служит 30%-ный водный раствор H_2SO_4 . На электродах протекают следующие процессы:



При разрядке аккумулятора эта реакция идет в прямом направлении (слева направо), при зарядке – в обратном.

Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В качестве окислителя обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) – водород, гидразин, метанол, углеводороды и т.п. Наиболее известным является водородно-кислородный топливный элемент, в котором используются пористые угольные электроды с нанесенным катализатором (мелкодисперсная платина), а в качестве электролита 30-40%-ный водный раствор КОН. На электродах протекают следующие реакции:



Широкому практическому применению препятствует отсутствие доступных катализаторов.

ГЛАВА VIII. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В отличие от равновесных электродных процессов, которые характеризуются отсутствием в системе электрического тока, процесс прохождения электрического тока конечной силы является неравновесным электрохимическим процессом, и явления, связанные с прохождением тока, зависят от времени. Этот раздел электрохимии называется кинетикой электрохимических процессов или кратко – **электрохимической кинетикой**.

Электрический ток может протекать в результате замыкания электрохимического элемента или под влиянием приложенной к системе электрод – электролит внешней разности потенциалов. Наличие электростатического поля на границе раздела электрод – раствор должно влиять на скорость электрохимического процесса, т.к. он связан с переходом заряженных частиц через эту границу раздела.

§1 Поляризация электродов

Электрический ток, проходя через электрод, вызывает **изменение электрического состояния электрода** (его потенциала, плотности заряда двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела электрод – раствор при соприкосновении проводника первого рода с электролитом), называется **поляризацией электрода**. **Электродная поляризация**

(или перенапряжение)(η) – это разность между потенциалом электрода при протекании электродной реакции со скоростью i (плотность тока) и его равновесным потенциалом: $\eta = E_p - E_i$.

Различают два вида поляризации электрода: концентрационная поляризация и химическая поляризация.

1.1 Концентрационная поляризация

Концентрационная поляризация обусловлена уменьшением в процессе электролиза концентрации ионов, определяющих потенциал (φ) у поверхности электрода. Возникает некоторый градиент концентраций потенциалоопределяющих ионов, и электрод принимает другое значение потенциала (φ'). Сдвиг потенциала $\Delta\varphi = \varphi' - \varphi$, обусловленный концентрационной поляризацией будет равен: $\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_d}\right)$, где I – сила проходящего через электрод тока, I_d – предельный ток диффузии. Величины $\Delta\varphi$ обоих электродов складывается в электродвижущую силу концентрационной поляризации, направленную против приложенной к электролитической ванне ЭДС. Поэтому внешняя ЭДС должна быть увеличена на электродвижущую силу концентрационной поляризации, чтобы была получена необходимая для электролиза сила тока. Появление ЭДС концентрационной поляризации увеличивает расход энергии, поэтому уменьшение или устранение концентрационной поляризации является важной практической проблемой. Одной из основных мер уменьшения концентрационной поляризации является перемешивание растворов.

1.2 Электрохимическая поляризация

Электрохимическая поляризация. В отличие от проводников I рода протекание тока через проводники II рода (электролиты), а, следовательно, и разложение веществ происходит только при достаточных напряжениях.

Это противоречит закону Ома, согласно которому сила тока в цепи I всегда пропорциональна напряжению E : $I = \frac{E}{R}$, где R – сопротивление проводника.

В электролите при создании напряжения и постепенном его увеличении сила тока в цепи остается незначительной до тех пор, пока напряжение не достигнет некоторой величины – напряжения разложения (E_p), после чего наблюдается возрастание силы тока, и наступает собственно электролиз (см.рис.45). Особенно резко возрастает сила тока при электролизе, в процессе которого выделяются твердые вещества или газы.

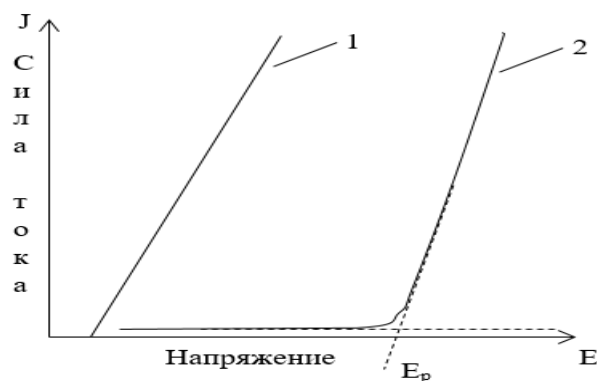


Рис. 45. Зависимость силы тока от напряжения в цепях с проводниками первого рода (1) и с проводниками первого и второго рода (2), где E_p – **напряжение разложения** электролита – это минимальная разность потенциалов, которую необходимо создать между электродами, чтобы электролиз начался.

Напряжение разложения зависит от формы и размеров электрода, характера их поверхности, условий удаления газов и многих других факторов, подчас не учитываемых. Величина E_p равна сумме равновесных потенциалов электродов, образующихся после начала электролиза (например, при электролизе раствора HCl на платиновых электродах на отрицательно заряженном электроде (катоде) идет разряд ионов гидроксония и выделяется газ водород, а на положительно заряженном электроде (аноде) – разряд ионов хлора и выделяется газ хлор. Произошла электрохимическая поляризация электродов. Таким образом, в результате электролиза возник хлорно-водородный гальванический элемент, ЭДС которого направлена против внешнего напряжения. Поэтому минимальная величина напряжения разложения должна быть равна или больше ЭДС поляризации. Для уменьшения напряжения разложения (уменьшения энергозатрат) рекомендуется продукты электролиза удалять с электродов.

1.3 Перенапряжение. Уравнение Тафеля

Перенапряжение. Электролиз может начаться после того, как приложенная извне разность потенциалов достигнет величины равной (вернее очень незначительно превышающей) ЭДС электрохимической поляризации, которая равна разности обратимых потенциалов электродов электрохимической ячейки (потенциалы разряда ионов).

Однако во многих случаях для того, чтобы электролиз начался, необходимо приложить к электролизеру извне разность потенциалов большую, чем разность равновесных потенциалов электродов, образующихся при электролизе, ввиду перенапряжения. **Перенапряжение** – это разность между напряжением

разложения и суммой равновесных потенциалов на электродах. На аноде для выделения аниона может потребоваться потенциал

$\varphi'_A = \varphi_A + n_A$, где φ_A – равновесный потенциал анода; n_A – перенапряжение на аноде. На катоде для выделения катиона может оказаться необходимым потенциал $\varphi'_k = \varphi_k + n_k$, где φ_k – равновесный потенциал катода, n_k – перенапряжение на катоде. Таким образом, перенапряжение на электродах равны: $n_A = \varphi'_A - \varphi_A$; $n_k = \varphi'_k - \varphi_k$. Общее перенапряжение $n = n_A + n_k$, т.е. перенапряжение на аноде и катоде при определенном электрохимическом процессе в элементе равно тому избыточному напряжению, которое необходимо приложить к электролитической ванне сверх ее равновесной ЭДС, чтобы начался электролиз. Величина перенапряжения зависит от природы электрода, плотности тока, состава раствора и других факторов.

В 1905 г. Тафель эмпирически вывел уравнение, которое связывает перенапряжение с плотностью тока, проходящего через электролизер, т. е. со скоростью электрохимического процесса:

Уравнение Тафеля: $\eta = a + b \lg i$, где η – перенапряжение; a и b – константы; i – плотность тока, A/cm^2 .

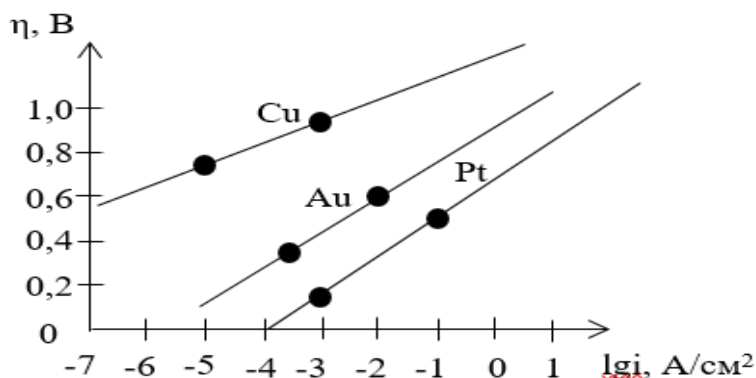


Рис. 46. Перенапряжение водорода на разных металлах; константа a в уравнении Тафеля равна перенапряжению η при $i = 1 A/cm^2$ и зависит от

природы металла, на котором выделяется водород при электролизе. Константа

b мало зависит от природы металла, является характеристикой самого электрохимического процесса и приблизительно равна $\frac{2 \cdot 2,3RT}{zF}$, т.е. при $z = 1$

$$b = 0,116 \text{ В.}$$

Экспериментальные значения констант a и b в уравнении Тафеля $\eta = a + b \lg i$ на некоторых металлах [1].

Ма-тери-ал элек-тро-да	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Ti</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Zn</i>	<i>Bi</i>	<i>Ga_{ТВ}</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>
a	1,41	1,54	1,55	1,40	1,36	1,24	1,10	0,90	0,90	0,70	0,80	0,60
b	0,116	0,13	0,14	1,12	0,14	0,12	0,11	0,10	0,12	0,11	0,10	0,10

1.4 Теории водородного перенапряжения

Электрохимическая реакция выделения водорода на металле при электролизе является сложным процессом, проходящим через следующие стадии:

1. Диффузия ионов водорода к катоду;
2. Дегидратация: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;
3. Стадия разряда и адсорбции: $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{(\text{адс.})}$
4. Стадия рекомбинации (или молизации) и десорбции: $2\text{H}_{(\text{адс.})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{раств.})}$
5. Стадия выделения газа: $\text{H}_{2(\text{раств.})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{газ.})}$.

Теории перенапряжения водорода различаются между собой по тому, какая из стадий считается наиболее медленной, следовательно, и лимитирующей скоростью всего процесса.

Наибольшим признанием пользуются теории замедленной рекомбинации (лимитирующая стадия 4) и теория замедленного разряда (лимитирующая стадия 3).

К металлам, характеризующимся большим перенапряжением выделения водорода, например *Hg*, *Pb*, применима теория медленного разряда. К металлам, характеризующимся малым перенапряжением водорода, например, *Pt*, *Ni*, наиболее применима теория замедленной рекомбинации. Возникновение перенапряжения – общее явление для электрохимических процессов выделения не только водорода, но и других газов, а также некоторых металлов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Площадь	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	Паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	Джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ спектроскопические единицы: $1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96485$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11,963$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

Приложение 2

Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	<i>c</i>	299792458 (точно)	м*с ⁻¹
Постоянная Планка	<i>h</i>	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж*с
Элементарный заряд	<i>e</i>	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Авагадро	<i>N_A</i>	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	<i>k</i>	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж*К ⁻¹
Газовая постоянная	<i>R</i>	8,314510 1,987216 0,082058	Дж*К ⁻¹ моль ⁻¹ Кал*К ⁻¹ моль ⁻¹ л*атм*К ⁻¹ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	<i>F</i>	96485,31	Кл*моль ⁻¹
Стандартное ускорение свободного падения	<i>g</i>	9,80665 (точно)	мс ⁻²

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курс физической химии / Под ред. Я. М. Герасимова. М.: Химия, 1978. т 1,2.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988.
3. Еремин Е. Н. Основы физической химии. М.: МГУ, 2005.
4. Макарова Л. Л. Термодинамика химических процессов. Ижевск: Изд-во Удм. Гос. ун-т, 1996.
5. Физическая химия в вопросах и ответах/ Под общей ред. К. В. Топчиевой и Н. В. Федорович. Изд-во МГУ. 1981.

Учебное издание

Составитель:

Макарова Людмила Леонидовна

**Основные понятия, термины,
формулы, константы, блок-схемы по физической химии**
Учебное пособие

Авторская редакция

Компьютерная верстка: Т. Латыпов, А.Ж. Фаттахова

Подписано в печать 28.03.2023. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 11,86. Уч. изд. л. 7,26.
Тираж 27 экз. Заказ № 544.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб. 021
Тел. : + 7 (3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18