

II. Первое начало термодинамики.

2.1 Первое начало термодинамики (основные понятия)

Термодинамика – наука, занимающаяся изучением взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы. Опирается на два основных закона, называемых I и II началами термодинамики.

Термодинамика, предсказывая возможность и полноту реакции в данных условиях, не даёт представления о времени, необходимом для протекания реакции.

Кроме того, могут исследоваться только макросистемы, а не отдельные молекулы, атомы, электроны. Это ограничение термодинамического метода.

Дадим определение основных понятий.

Тело или группа взаимодействующих тел, мысленно обособляемые от окружающей среды – система.

Если в системе отсутствуют поверхности раздела, система называется гомогенной; если же система состоит из двух или более частей, отделённых друг от друга поверхностью раздела – система называется гетерогенной.

Если система не взаимодействует с окружающей средой ни материально, ни энергетически – её называют изолированной (внутренняя энергия и объём её – постоянны).

Если через границу системы переходят энергия и вещество – система называется открытой. Если только энергия – закрытой.

Часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая от других её частей видимой поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства её резко меняются, называется фазой.

Вещества, из которых состоит система, (только те, которые могут быть выделены из неё и могут существовать отдельно), называются компонентами. Свойства системы определяются её физико – химическими параметрами. Независимые переменные (или параметры) системы разделяются на две группы:

а) параметры, определяющие свойства, зависящие от размеров системы – экстенсивные (объём, масса, энтропия....)

б) параметры, определяющие свойства, не зависящие от размеров системы – интенсивные (температура, потенциал, давление, мольный и удельный объём)

В качестве термодинамических параметров обычно используются те, которые могут быть непосредственно измерены и выражают интенсивные свойства системы.

Наиболее важные – объём, давление, температура, так как они могут быть связаны уравнением состояния.

Совокупность термодинамических параметров определяет термодинамическое состояние системы. Изменение хотя бы одного из них приводит к изменению состояния системы – к возникновению термодинамического процесса.

Если термодинамические параметры с течением времени самопроизвольно не меняются и сохраняют одинаковое значение в пределах каждой фазы, такое состояние называется равновесным.

Состояния, характеризующиеся неравномерным и изменяющимся во времени распределением температуры, давления и состава внутри фаз, являются неравновесными.

Первый закон термодинамики является законом сохранения и превращения энергии применительно к процессам, которые сопровождаются выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

Был обоснован работами Гесса (1836 г.), Джоуля (1840 г.); Майера (1842 г.), Гельмгольца (1847 г.) и др.

Две различных точки зрения на теплоту: теплота – вид энергии тела (т.е. относится к состоянию системы) и теплота – форма передачи энергии от одного тела к другому (т.е. процесс, а не состояние). Несмотря на это – размерность этих понятий одна и та же, т.е. результаты расчётов будут одни и те же.

В замкнутой системе превращение различных видов энергии происходит в строго эквивалентных количествах. Так как передача энергии от одного тела к другому может происходить в виде тепла и работы; за единицу измерения энергии можно взять или теплоту или работу, выразив её в джоулях. Однако следует учитывать, что в термодинамике поглощаемая системой теплота считается положительной, выделяемая – отрицательной. Работа же, совершаемая системой – положительная, а, совершаемая внешними силами над системой – отрицательная.

Круговыми или циклическими процессами называются такие, при которых система после некоторых превращений возвращается в исходное состояние.

Т.е., если система поглотила Q единиц тепла и совершила работу A , то при отсутствии изменений в системе $Q=A$. В некруговом процессе, обычно $A \neq Q$.

В общем случае для некругового (нециклического) процесса теплота Q расходуется на совершённую системой работу A и повышение внутренней энергии системы ΔU .

$$Q=A+\Delta U$$

Если эти количества бесконечно малы, то

$\delta Q=dU+\delta A$ – математическое выражение I закона, где

A – работа против сил внешнего давления и химическая работа.

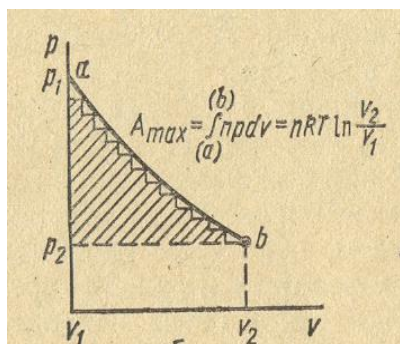
Внутренняя энергия – полный запас энергии единицы массы тела (обычно 1 моля), заключённой в нём в виде энергии молекулярно-кинетического движения атомов или молекул; энергии движения электронов; колебания и вращения ядер атомов в молекуле, а также в виде внутри-ядерной энергии.

Внутренняя энергия является функцией состояния. Изменение её в процессе однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода от одного состояния к другому. Это означает, что dU – является полным дифференциалом, и так как $U=f(p,v,T)$, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{P,T} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,V} dT$$

В отличие от внутренней энергии работа (функция процесса)

$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$ зависит от пути перехода от одного состояния к другому.



Равновесное и неравновесное расширение газа

То же относится и к теплоте. Т.е. в уравнении $\delta Q = dU + \delta A$, только dU – есть полный дифференциал, а δQ и δA не являются полными дифференциалами (поэтому так и обозначены). Однако в дальнейшем для простоты мы всё равно будем обозначать δQ и δA как dQ и dA .

Наиболее обычными формулировками I закона термодинамики являются:

1. Вечный двигатель первого рода невозможен, (т.е. нельзя совершать работу без затраты энергии).
2. При всех возможных взаимных превращениях различных видов энергии – переход одного вида энергии в другой совершается в строго эквивалентных количествах.
3. Внутренняя энергия изолированной системы – постоянна (т.е. $dU=0$, $U=\text{const}$).

2.2 Внутренняя энергия идеального газа. Работа различных процессов.

При $V=\text{const}$ работа расширения 1 моля газа $dA=pdV=0$, а теплота $dQ=C_V dT$ из уравнения $dU=dQ-dA$

$$dU=C_V dT-pdV \text{ или (так как } pdV=0) dU=C_V dT$$

При $p=\text{const}$

$$dU=C_p dT-pdV=(C_V+R)dT-pdV=C_V dT+RdT-pdV, \text{ так как}$$

$$C_p-C_V=R$$

Дифференцируя уравнение Менделеева-Клапейрона $pV=RT$, получим $pdV+Vdp-RdT=0$

При $p=\text{const}$ $pdV-RdT=0$, откуда

$$dU=C_V dT$$

Т.е. в обоих случаях внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры.

Для определения работы, совершающейся при расширении, необходимо знать условия проведения процесса.

При $T=\text{const}$ – процесс изотермический, так как $dA=pdV$, то из уравнения $pV = RT$ $p = \frac{RT}{V}$ $dA = RT \frac{dV}{V}$ после интегрирования

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

При $p=\text{const}$ – процесс изобарический

$$dA=pdV \quad A=p(V_2-V_1)$$

При $V=\text{const}$ – процесс изохорический

$$dA=pdV=0$$

При изобарно-изотермическом процессе, т.е. когда $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$

$$V=\frac{RT}{p}=\text{const}$$

Работа будет происходить только при изменении числа молей в газообразном состоянии в химических реакциях, например, $N_2+3H_2=2NH_3$

Если процесс происходит без теплообмена (процесс адиабатический), т.е. $dQ=0$, то

$$dU=dQ-pdV \text{ и } dU=-pdV \text{ или } dA=-dU$$

т.е. работа совершается за счёт убыли внутренней энергии. Для идеального газа $dU=C_VdT$, тогда $C_VdT=-pdV$

$$A=-\int_{T_1}^{T_2} dU = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_1 - T_2)$$

Уравнение адиабаты можно вывести следующим образом (имея ввиду, что $pV=RT$ или $p=\frac{RT}{V}$)

$$C_VdT=-RT\frac{dV}{V} \text{ или } C_V\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}$$

После интегрирования $C_V\ln T=-R\ln V+\text{const}$, но так как $R=C_p-C_V$ и обозначив $\frac{C_p}{C_V} = K$ получим

$$\ln T = -\frac{C_p - C_V}{C_V} \ln V + \text{const}; \quad \ln T = \left(-\frac{C_p}{C_V} + 1\right) \ln V + \text{const}$$

$$\ln T + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \ln V = \text{const} \quad \ln(TV^{\frac{C_p}{C_V}-1}) = \text{const} \quad \ln(TV^{K-1}) = \text{const}$$

или $TV^{K-1}=\text{const}$ – уравнение адиабаты 1

2.3 Термохимия. Теплота химических реакций.

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций, а также теплоту образования и разбавления растворов. Если при химическом взаимодействии не происходит изменения объёма, то $pdV=0$ $dA=0$ и $dU=dQ-dA$ т.е. $Q_V=\Delta U$ и теплота реакции будет равна разнице внутренней энергии продуктов реакции и внутренней энергии исходных веществ. В зависимости от знака $\Delta U=U_2-U_1$ реакции делятся на экзотермические

($U_2 < U_1$; $\Delta U < 0$; $Q_V < 0$, т.е. реакция идёт с выделением тепла) и на эндотермические ($U_2 > U_1$; $\Delta U > 0$; $Q_V > 0$, т.е. реакция идёт с поглощением тепла).

Следует отметить, что в термодинамике в силу исторических традиций принято считать положительной теплоту, выделившуюся при реакции, а отрицательной – теплоту поглощённую. Такую теплоту будем обозначать, как термодинамическую Q_V .

Стехиометрические уравнения химических реакций, содержащиеся в правой части термодинамической теплоты, будем называть термодинамическими реакциями.

Например, $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl} + 175770 \text{ Дж}$

При термодинамической системе обозначения следовало записать “ – “.

Измерение теплового эффекта возможно при соблюдении двух условий: 1) Когда в системе протекает только одна реакция; 2) Когда реакция протекает достаточно быстро, чтобы не происходило рассеивания тепла в окружающую среду.

В общем случае тепловой эффект зависит от пути протекания реакции, но в двух частных случаях не зависит.

1) В изохорных процессах $V = \text{const}$

$$dQ_V = dU \quad Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1)$$

2) В изобарных процессах $p = \text{const}$

$$dQ_P = d(U + pV) = dH$$

Величина $H = U + pV$ носит название энтальпии и изменение энтальпии зависит только от начального и конечного состояния системы

$$Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1)$$

Связь между Q_P и Q_V

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

$$Q_P = Q_V + p \Delta V$$

Для химической реакции

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Если реакция происходит в конденсированных (т.е. твердой или жидкой) фазах, то различием между ΔH и ΔU можно пренебречь.

Закон Гесса.

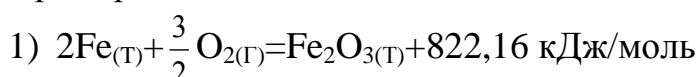
Закон Гесса устанавливает, что, если из данных исходных веществ можно различными путями получить заданные конечные продукты, то независимо от путей получения, т.е. от вида промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет одним и тем же (при p или $V = \text{const}$).

Иначе говоря:

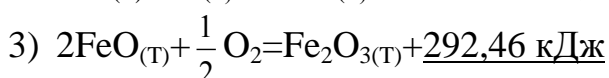
тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода (при p или $V=\text{const}$)

Этот закон был установлен на проведении русским ученым-академиком Гессом большого числа измерений теплот нейтрализации кислот аммиаком и щелочами. Таким образом, он установил, что тепловой эффект не зависит от пути реакции.

Пример:



Эта же реакция может протекать другим путём:



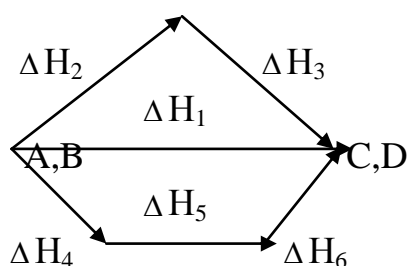
$$\Sigma 822,16 \text{ кДж}$$

Согласно закону Гесса в обоих случаях должен быть тепловой эффект одинаковым и не зависящим от пути реакции 1 или 2,3.

Следует отметить, что закон Гесса является вполне строгим только для процессов, протекающих при постоянном объёме (тепловой эффект равен ΔU) или при постоянном давлении (тепловой эффект равен ΔH).

Представим схематически:

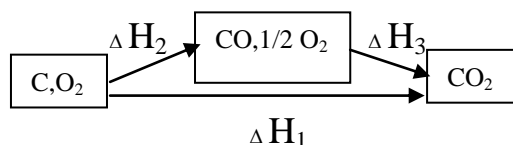
Исходные вещества А и В превращаются в продукты С и D.



Закон Гесса утверждает, что эти тепловые эффекты должны быть связаны между собой соотношением.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \dots$$

Для наглядности приведём ещё один пример образования CO_2 из С и O_2



одна стадия и две стадии

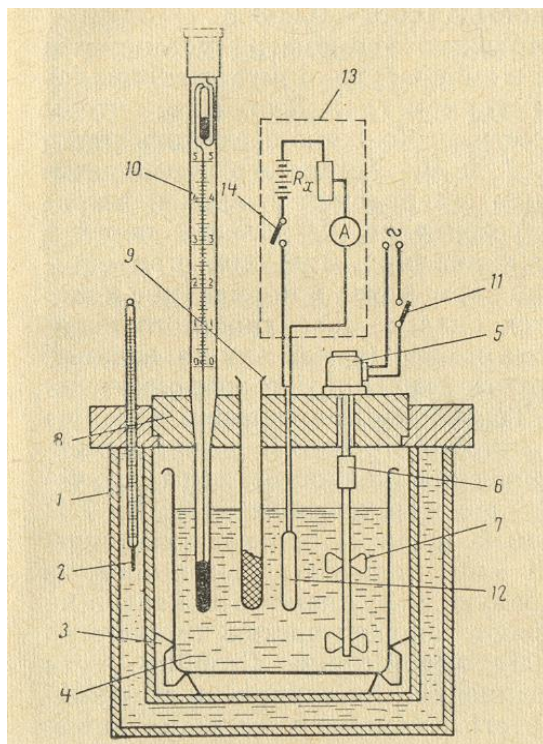
по закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

Отсюда видно, что любой из этих тепловых эффектов можно легко определить, если известны два других.

Пусть $\Delta H_1=94,0$ ккал/моль $\Delta H_3=67,64$ ккал/моль

Тогда $\Delta H_2=-94,0+67,6=-26,4$ ккал/моль

Для определения тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции, применяют специальные приборы называемые колориметрами. Они представляют собой сосуд Дьюара, помещённый в термостат.



Сосуд Дьюара – посеребренный изнутри сосуд, из которого выкачан воздух.

Температура – в термостате постоянная, чаще всего термостаты заполняются водой.

Обычно возникают при этом ошибки из-за теплообмена с окружающей средой. Для уменьшения таких ошибок:

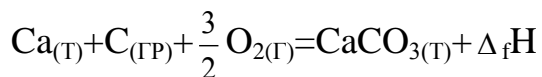
1. Реакцию ведут по возможности быстро.
2. Температуру в калориметре в начале опыта поддерживают равной температуре в лаборатории.

Расчёты тепловых эффектов.

При расчёте тепловых эффектов на основании закона Гесса особое значение имеют два вида тепловых эффектов – теплота образования ($\Delta_f H$)

и теплота сгорания ($\Delta_a H$). Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию при данных условиях.

Пример:



Хотя такая реакция неосуществима на практике при расчёте же теплового эффекта такие реакции находят широкое применение.

Теплоту образования можно относить к любому количеству вещества, чаще она относится к 1 молю.

Тепловые эффекты, приведенные в таблицах относят к стандартному состоянию. Стандартное состояние соответствует при данной температуре давлению в 1 атмосферу. Все величины относящиеся к стандартным состояниям, обозначаются индексами:

$$\Delta_f H^\circ, H_T^\circ - H_0^\circ, C_p^\circ \text{ и т.д.}$$

и называются стандартной теплотой образования, стандартной энтальпией, стандартной теплоёмкостью и т.д.

Обычно температуру для сравнения расчетов берут 25°C или $298,15^\circ\text{K}$ (обозначается просто H°_{298}). Рассмотрим пример:

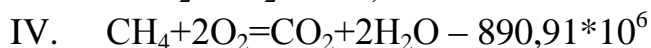
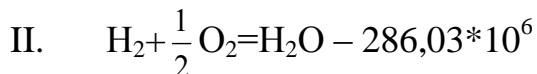
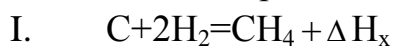
Найти тепловой эффект образования метана из простых веществ при $T=298^\circ\text{K}$ и $P=\text{const}$, если известны следующие тепловые эффекты (при тех же условиях):

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = -286,03 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

$$\Delta_f H^\circ \text{CO}_2 = -393,78 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

$$\Delta_a H^\circ \text{CH}_4 = -890,91 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

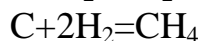
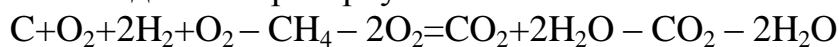
Запишем реакции, соответствующие этим тепловым эффектам:



Составим схему получения реакции I из остальных (II, III, IV).

$$\text{III} + 2\text{II} - \text{IV} = \text{I}$$

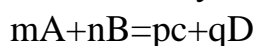
Сделаем проверку:



$$\Delta_f H^\circ \text{CH}_4 = [-393,78 + 2(-286,03) - (-890,91)] \cdot 10^6 = -74,93 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

Из закона Гесса (первое следствие) следует: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования конечных продуктов минус сумма теплот образования исходных веществ. При этом надо иметь в виду, что теплота образования (в стандартных условиях обозначается $\Delta_f H^\circ_{298}$) – есть тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, взятых в наиболее устойчивом состоянии, а теплота образования простых веществ равна нулю.

В общем случае для реакции:



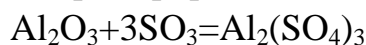
Следствие из закона Гесса запишется следующим образом:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum i \Delta_f H^\circ_{298}(\text{конечных}) - \sum i \Delta_f H^\circ_{298}(\text{исходных})$$

или

$$\Delta_r H^\circ_{298} = p \Delta_f H^\circ_{298}(C) + q \Delta_f H^\circ_{298}(D) - m \Delta_f H^\circ_{298}(A) - n \Delta_f H^\circ_{298}(B)$$

Например, рассчитаем тепловой эффект реакции:



Из справочника находим:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Al_2(SO_4)_3) = -3441,80 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Al_2O_3) = -1675,69 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(SO_3) = -395,85 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Тогда } \Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(Al_2(SO_4)_3) - \Delta_f H^\circ_{298}(Al_2O_3) -$$

$$3 \Delta_f H^\circ_{298}(\Delta_f H^\circ_{298}(SO_3)) = -3441,80 - (-1675,69) - 3(-395,85) = -578,56 \text{ кДж}$$

Тепловой эффект реакции можно найти также соответственно второму следствию из закона Гесса по теплотам сгорания.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом до высших окислов или соединений этих окислов (теплота сгорания высших окислов равна нулю). Стандартная теплота сгорания при температуре 298 К обозначается $\Delta_b H^\circ_{298}$.

Соответственно в общем случае:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum i \Delta_b H^\circ_{298}(\text{исходных}) - \sum i \Delta_b H^\circ_{298}(\text{конечных}),$$

а для реакции: $mA+nB=pC+qD$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = m \Delta_b H^\circ_{298}(A) + n \Delta_b H^\circ_{298}(B) - p \Delta_b H^\circ_{298}(C) - q \Delta_b H^\circ_{298}(D)$$

Расчет теплового эффекта реакции по теплотам сгорания в основном применяется для органических веществ.

Определение теплотворной способности органических веществ (различных видов топлива) производится в так называемой “калориметриче-

ской бомбе”, толстостенном сосуде из специальной жаропрочной стали, в котором реакция окисления в атмосфере кислорода (с давлением 1,5 – 2,0 МПа) происходит с большим выделением тепла и очень большим изменением объема (т.е. происходит со взрывом).

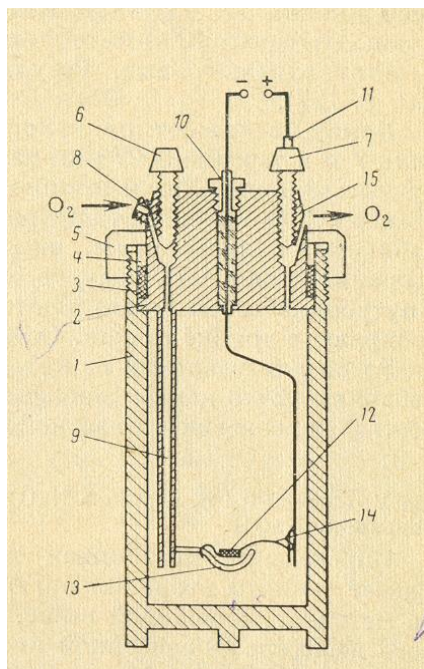


Схема калориметрической бомбы

2.4 Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (закон Кирхгоффа).

Для изохорных процессов тепловой эффект реакции равен:

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

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия конечных и исходных веществ.

Продифференцировав по температуре, получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V$$

Так как $\frac{\partial U}{\partial T} = C_V$, то

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = (C_V)_2 - (C_V)_1 = \Delta C_V$$

Для изобарного процесса соответственно получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = (C_p)_2 - (C_p)_1 = \Delta C_p$$

Эти два уравнения являются математической формулировкой закона Кирхгоффа, который звучит следующим образом:

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости в ходе этого процесса.

Запишем упрощенно этот закон в виде $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$. Анализ этого уравнения позволяет нам определить, как зависит тепловой эффект реакции от температуры.

- 1) При $\Delta C_p > 0$; $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ и с ростом температуры тепловой эффект реакции растет;
- 2) При $\Delta C_p < 0$; $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$ и с ростом температуры тепловой эффект реакции уменьшается;
- 3) И, наконец, при $\Delta C_p = 0$; $\frac{d\Delta H}{dT} = 0$, т.е. тепловой эффект реакции от температуры не зависит.

Для того чтобы получить уравнения для непосредственных расчетов зависимости теплового эффекта реакции от температуры, проинтегрируем уравнение, разделив предварительно переменные:

$$d\Delta H = \Delta C_p dT \quad \text{Откуда}$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{или}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

В простейшем случае, если считать ΔC_p -величиной постоянной (в небольшом интервале температур)

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Так как обычно используются справочные данные, по которым можно определить тепловой эффект реакции $\Delta_f H^\circ_{298}$, то это уравнение можно записать так:

$$\Delta_f H^\circ_T = \Delta_f H^\circ_{298} + \Delta C_p^\circ (T - 298)$$

где $\Delta_f H^\circ_T$ – стандартный тепловой эффект реакции при температуре T.

Например, нужно определить тепловой эффект реакции $3C_2H_2 = C_6H_6(\Gamma)$ при температуре 75°C (348 К), считая теплоемкости веществ, не зависящими от температуры.

Найдем $\Delta_f H^\circ_{298}$ по теплотам образования.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(C_6H_6) = 82,93 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_2) = 226,75 \text{ кДж/моль}$$

и $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(C_6H_6) - 3 \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_2) = 82,93 - 3 \cdot 226,75 = -597,32$
кДж.

Найдем $\Delta C^0_{p298} = C^0_{p298}(C_6H_6) - 3 C^0_{p298}(C_2H_2) = 81,67 - 3 \cdot 43,93 = -50,12$
Дж/моль*к

Тогда: $\Delta_r H^\circ_{348} = -597320 - 50,12(348 - 298) = -599826$ Дж = -599,826 кДж

При более точных расчетах необходимо учитывать зависимость теплоемкости веществ от температуры. Для этого используются интерполяционные уравнения в виде:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ или}$$

$$C_p = a + bT + c'/T^2$$

где a, b, c, c' - коэффициенты, которые определяются опытным путем.

Первое из этих уравнений используется для органических веществ, второе – для неорганических.

Если в уравнении реакции имеются одновременно и органические и неорганические вещества – используется уравнение

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$$

Интерполяционные уравнения можно экстраполировать (т.е. находить значения вне указанного предела температур), но не на значительном удалении и при условии, что при выходе за пределы указанной области не изменяется агрегатное состояние вещества и не происходит фазовых переходов.

При расчетах удобнее пользоваться средними теплоемкостями:

$$\bar{C}_p = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{\Delta T}, \text{ но } \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1} \text{ вводя вместо } C_p(T) = a + bT + cT \text{ или } a + bT + \frac{c}{T_2}$$

Получаем: для первого случая

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT}{T_2 - T_1} = \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)}{T_2 - T_1} = \\ &= a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2) \end{aligned}$$

для второго случая

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT}{T_2 - T_1} = \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c' \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1}}{T_2 - T_1} =$$

$$= a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c'}{T_2 T_1}$$

Для сокращения записи коэффициенты b, c' в справочниках обычно приводят в виде произведений $b \cdot 10^3$ и $c' \cdot 10^{-5}$. Значения теплоемкости выражают в единицах Дж/моль·К.

Если в уравнении Кирхгофа $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ исходить из теплового эффекта реакции при комнатной температуре (25°C или 298°K), то, воспользовавшись величиной средней теплоемкости, можно записать:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \bar{C}_p (T - 298)$$

В виде примера определим теплоту реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ при 800°K

Вещество	ΔH_{298}	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	Интервал температур, °K
Cl_2	-	37,03	0,67	-2,85	298-3000
CO	-110,53	28,41	4,10	-0,46	298-2500
COCl_2	-219,50	67,15	12,03	-9,04	298-1000

Вычислим средние теплоемкости реагентов в интервале температур 298-800°K.

$$\bar{C}_{p\text{Cl}_2} = 37,03 + \frac{0,67 \cdot 10^{-3}}{2} (800 + 298) - \frac{2,85 \cdot 10^5}{800 \cdot 298} = 36,22 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$$

$$\bar{C}_{p\text{CO}} = 28,41 + \frac{4,10 \cdot 10^{-3}}{2} (800 + 298) - \frac{0,46 \cdot 10^5}{800 \cdot 298} = 30,47 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$$

$$\bar{C}_{p\text{COCl}_2} = 67,15 + \frac{12,03 \cdot 10^{-3}}{2} (800 + 298) - \frac{9,04 \cdot 10^5}{800 \cdot 298} = 69,96 \text{ Дж/град}\cdot\text{мо}$$

$$\Delta \bar{C}_p = 69,96 - 30,47 - 36,22 = 3,27 \text{ Дж/град}$$

$$\Delta H_{298} = -219,50 - (-110,53) = -108,97 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{800} = -108970 + 3,27(800 - 298) = -107328 \text{ Дж} = -107,328 \text{ кДж}$$

Ту же задачу можно решить другим способом (через истинные теплоемкости):

$$\begin{aligned} \Delta H_{800}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{800} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{800} \left(\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(800 - 298) + \\ &+ \frac{\Delta b}{2} (800^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) = -108570 + 1,71(800 - 298) + \frac{7,26 \cdot 10^{-3}}{2} (800^2 - 298^2) + \\ &+ \left(-5,73 \cdot 10^5 \frac{800 - 298}{800 \cdot 298} \right) = -108970 + 858,4 + 2000,8 - 1206,6 = -107317 \text{ Дж} = -107,317 \text{ кДж} \end{aligned}$$

III. Второе начало термодинамики

3.1 Второе начало термодинамики. Вывод и формулировки.

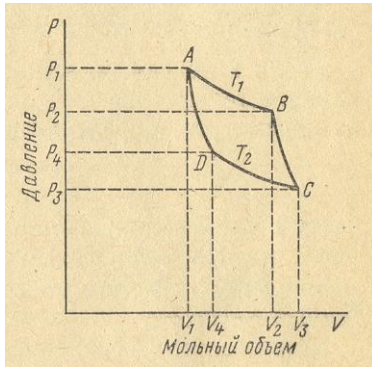
Большинство процессов в природе происходит самопроизвольно (теплота всегда стремится перейти от более нагретого тела к более холодному, газы всегда стремятся занять наибольший объём, вода всегда стремится занять наинизший уровень) и, как видно из перечисленных примеров, обладают направленностью. Таким образом, различают самопроизвольные (естественные) процессы и несамопроизвольные (неестественные).

Самопроизвольные процессы по истечению достаточно большого промежутка времени приводят к установлению равновесия. В то же время самопроизвольные процессы всегда являются необратимыми.

После протекания необратимых процессов систему можно вернуть в исходное состояние только путём каких-либо изменений или в самой системе или в окружающей её среде. Так как при необратимом процессе происходят потери энергии в виде тепла, то работа, произведённая системой при самопроизвольном процессе, будет всегда меньше работы, которую нужно затратить, чтобы вернуть систему в исходное состояние.

Обратимыми называются такие процессы, которые могут идти как в прямом, так и в обратном направлениях при бесконечно малом изменении действующих на систему сил и без изменения работоспособности системы в обоих направлениях.

Рассмотрим идеальный цикл Карно



Цикл Карно

1. Изотермическое расширение (от V_1 до V_2)

Работа целиком за счет поглощения теплоты

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$

2. В точке В прекратим подачу теплоты и дадим газу адиабатически расширяться. Работа идет за счет внутренней энергии (т.е. уменьшения температуры от T_1 до T_2).

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1); \quad A_2 = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

3. От точки С до точки D – изотермическое сжатие (теплота отводится в холодильник)

$$U = \text{const} A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2 \quad (\text{или} - \text{вернее} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4})$$

4. Адиабатическое сжатие до исходного состояния

$$\Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad -A_4 = \Delta U$$

$$A_4 = C_v(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2);$$

Так как процесс круговой $U_1 = U_2$ и $\sum A = \sum Q$

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad A_2 = -A_4$$

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Так как по уравнению адиабаты $TV^{K-1} = \text{const}$, то $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

$$Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{разделив на } Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta = \frac{A}{Q} \quad (\text{коэффициент полезного дей-}$$

ствия цикла), т.е. коэффициент полезного действия цикла η зависит только от разности температур нагревателя и холодильника. Так как $T_2 < T_1$, то $\eta < 1$.

Любая тепловая машина, работающая по реальному циклу, будет иметь КПД еще меньше.

Введем понятие об энтропии:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

откуда $1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ или $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ или $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$. Если любой

цикл разбить на бесконечно большое число – i – элементарных циклов Карно, то для каждого из них:

$$\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0, \quad \frac{dQ}{T} - \text{приведенная теплота}$$

В сумме $\sum_i \frac{dQ_i}{T} = 0$, в пределе при $i \rightarrow \infty$ $\oint \frac{dQ}{T} = 0$. Если интеграл по

замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение является полным дифференциалом некоторой функции от параметров системы, т.е.

$$\frac{dQ}{T} = dS, \quad \text{где } S = f(p, U, T \dots)$$

Величина S – была введена Клаузиусом в 1850 году и получила название энтропии. Так как S является полным дифференциалом, то изменение энтропии в любом процессе зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода.

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Следовательно, если система один раз переходит из состояния 1 в состояние 2 обратимо, а другой раз необратимо, то изменение энтропии все равно останется одинаковым. Выражение является математической записью II начала термодинамики.

Второе начало термодинамики можно вывести другим способом.

Так как $\delta Q = dU + \delta A$, то соответственно

$$\delta Q = C_v dT + p dV$$

Известно из математики, что, если в выражении $\delta Z = Mdx + Ndy$ величина δZ является полным дифференциалом от x и y , то должно выполняться-

ся равенство $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$. Если равенство не выполняется, то $\delta Z \neq dZ$ (т.е. δZ не является полным дифференциалом). Для идеального газа \tilde{N}_V в уравнении $\delta Q = \tilde{N}_V dT + pdV$ не зависит от объема и, следовательно, $\left(\frac{\partial \tilde{N}_V}{\partial V}\right)_T = 0$, тогда как $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$ (так как $pV = RT$), и, следовательно, больше нуля, т.е. в уравнении $\delta Q = \tilde{N}_V dT + pdV$ δQ - не является полным дифференциалом.

Если же уравнение разделить на T , т.е. записать в виде $\frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{pdV}{T}$ или $\frac{\delta Q}{T} = C_V \ln T + R d \ln V$, то $\left(\frac{\partial \tilde{N}_V}{\partial \ln V}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T}\right)_V = 0$, и, следовательно, величина $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом (для обратимых процессов).

Подставляя в уравнение $dU = dQ - dA$ вместо $dQ = TdS$ получим математическое выражение I и II начала термодинамики в виде:

$$dU = TdS - dA$$

Во всяком необратимом процессе КПД меньше, чем в обратимом

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_2}{Q_1} < \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

и в пределе $\sum_i \frac{dQ_i}{T} < 0$, т.е. $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ и $dS > \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{необр.}}$,

таким образом, $dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{обр.}}$ и $dS > \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{необр.}}$.

В изолированных системах, где совершаются процессы без обмена с окружающей средой ($dQ = 0$), очевидно, $dS = 0$ (для обратимых процессов) и $dS > 0$ (для необратимых процессов).

Для удобства запоминания запишем так:

Неизолированные системы	
Обратимые процессы	Необратимые процессы
$\oint \frac{dQ}{T} = 0$	$\oint \frac{dQ}{T} < 0$
$dS = \frac{dQ}{T}$	$dS > \frac{dQ}{T}$
Изолированные системы	
$dS = 0$	$dS > 0$
$S = const$	$S - \delta \tilde{n} \delta \tilde{a} \delta$

(только при условии U и $V = const$ или H и $p = const$)

В целом для обратимых и необратимых процессов можно получить выражение совместного уравнения первого и второго начала термодинамики:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad dU \leq TdS - dA \quad dA \leq TdS - dU$$

Для обратимых процессов $dU = dQ - dA = TdS - dA$.

Для необратимых, так как $TdS > dQ$; $dU < TdS - dA$, то же и для dA .

Величины U и S не зависят от пути течения процесса, работа же зависит от способа проведения процесса и будет максимальной, когда процесс обратим (A_{\max}). В необратимых процессах $A < A_{\max}$ и отношение $\frac{A}{A_{\max}} \leq 1$ может служить мерой необратимости.

Если работа затрачивается только против внешнего давления, то $dA = pdV$ и $dU \leq TdS - pdV$ или $pdV \leq TdS - dU$.

Как указывается в адиабатических процессах в изолированных системах $dS \geq 0$. Отсюда следует, что в любых изолированных системах энтропия системы сохраняет постоянное значение, если совершаются только обратимые процессы $S = \text{const}$, и возрастает при всяком необратимом процессе.

Следовательно, в изолированных системах всякий самопроизвольный процесс сопровождается возрастанием энтропии, причем этот процесс будет идти до тех пор, пока система не придет в равновесное состояние, в котором S достигает максимального значения, т.е. при равновесии $dS = 0$, так как равновесное состояние является наиболее вероятным, то, следовательно, энтропия может служить мерой вероятности данного процесса.

3.2 Расчет энтропии

Как видно из сказанного выше изменение энтропии для необратимых процессов непосредственно на основании II начала термодинамики рассчитать невозможно. Однако, как уже говорилось, некоторые процессы, например, фазовые переходы при постоянной температуре, можно считать близкими к обратимым процессам. Для таких переходов

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фазовый переход}}}{T_{\text{фазовый переход}}}$$

Например, зная, что при 0° теплота плавления льда

$\Delta_m H = 6002$ Дж/моль, можно определить

$$\Delta S = \frac{6002}{273} \approx 22 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$$

Рассмотрим расчет энтропии для идеальных газов.

Для 1 моля идеального газа в обратимом процессе

$$dQ = dU + dA = C_V dT + p dV \quad \text{или разделив на } T$$

$$\frac{dQ}{T} = dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

откуда $S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}'$

Здесь S представлена как $S = f(T, V)$. Выразим ее также через T и p .

Подставим $C_V = C_p - R$

$$S = C_p \ln T - R \ln T + R \ln V + \text{const}'$$

$$S = C_p \ln T + R \ln \frac{V}{T} + \text{const}' = C_p \ln T + R \ln \frac{R}{P} + \text{const}' = C_p \ln T -$$

$$R \ln p + R \ln R + \text{const}' = C_p \ln T - R \ln p + \text{const}'' \quad \text{Здесь } S = f(T, p)$$

При нагревании ($V = \text{const}$)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}, \quad \text{а если } C_V = \text{const}, \text{ то } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

При нагревании ($p = \text{const}$)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \quad \text{если } C_p = \text{const}, \text{ то } \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или с учетом зависимости}$$

$C_p = f(T)$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c/T^2) dT}{T}$$

Для идеальных газов

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

При $V = \text{const}$; $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

При $p = \text{const}$; $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Энтропия обладает правилом аддитивности, т.е. для системы, состоящей из отдельных частей (для процесса, состоящего из отдельных стадий) она может быть найдена, как сумма энтропии (изменение энтропии) для отдельных частей (стадий процесса), т.е. $S=S_1+S_2+S_3+\dots$

При наличии фазовых переходов и переходов из одного агрегатного состояния в другое

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{\text{ф.п.}}} \frac{C_{P(T)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{P(T)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \\ + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \frac{C_{P(T)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{кип.}}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^{T_2} \frac{C_{P(T)} dT}{T}$$

Величины const в уравнениях для расчета абсолютной величины энтропии S не могут быть определены непосредственно из I или II начала термодинамики, но при определении изменения энтропии в зависимости от какого либо параметра они исключаются. Например, при $T=\text{const}$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

3.3 Применение II начала термодинамики к химическим процессам.

Как уже говорилось в предыдущей лекции, энтропия может служить мерой необратимости процесса. В состоянии равновесия энтропия максимальна. Однако, если рассматривать какую-то часть изолированной системы, то нахождение максимального значения энтропии является весьма неопределенным, что не позволяет определить конец какого-либо процесса в части системы.

Поэтому оказалось целесообразным отыскать такие функции состояния, которые могут указывать на конец процесса (установление равновесия) в отдельной части изолированной системы.

Если изменение внутренней энергии индивидуального вещества и совершение им внешней работы происходит лишь при изменении температуры, то при химической реакции изменение внутренней энергии и совершение внешней работы происходит при постоянной температуре за счет энергии химического превращения (для внутренней энергии) и за счет изменения числа молей веществ (для работы).

Для обратимого химического процесса:

$$TdS = dU + pdV + \delta A_X \quad A_X - \text{химическая работа}$$

$$-\delta A_X = dU - TdS + pdV$$

Рассмотрим различные условия проведения процесса:

а) $T=\text{const}$; $V=\text{const}$ – изохорно-изотермический процесс

$-\delta A_X = dU - TdS$ Здесь правая часть – полный дифференциал (U и S – функции состояния).

Поэтому $-\delta A_X = d(U - TS)$ или полагая $U - TS = F$; $-\delta A_X = dF$

Так как dF – полный дифференциал, то A_X – тоже функция состояния и не зависит от способа проведения реакции, а от начального и конечного состояния веществ, участвующих в реакции.

$$A_X = -(F_2 - F_1) = -\Delta F$$

Функцию F – называют изохорно-изотермическим потенциалом или свободной энергией (энергия Гельмгольца).

Таким образом, химическая работа при $V=\text{const}$ и $T=\text{const}$ совершается за счет убыли свободной энергии ($F_2 < F_1$).

б) $T=\text{const}$; $p=\text{const}$ – изобарно-изотермический процесс

$$-\delta A_X = d(U + pV - TS); \quad U + pV - TS = G \text{ (или } Z)$$

$$-\delta A_X = dG \quad G = U + pV - TS = H - TS$$

$$A_X = -\Delta G$$

G – изобарно-изотермический потенциал, энергия Гиббса (свободная энтальпия). Химическая работа совершается за счет убыли изобарно-изотермического потенциала.

в) $V=\text{const}$; $S=\text{const}$ (адиабатный процесс)

$$-\delta A_X = dU \quad A_X = -\Delta U$$

Химическая работа совершается за счет убыли внутренней энергии.

г) $p=\text{const}$; $S=\text{const}$

$$-\delta A_X = d(U + pV) \quad A_X = -\Delta H$$

Химическая работа совершается за счет убыли энтальпии.

Все четыре функции F, G, U, H называются термодинамическими потенциалами, так как все они являются движущей силой процесса.

Мы покажем дальше, что в течении химического процесса любой из этих потенциалов уменьшается и принимает минимальное значение в состоянии равновесия. Следовательно, они могут служить мерой химических процессов. Так как они не зависят от пути процесса (т.е. в частности от того, обратим процесс или необратим), то эти потенциалы, найденные для обратимых процессов, могут быть использованы для количественной характеристики необратимых процессов, т.е. реальных химических реакций.

Согласно написанным выше уравнениям можно записать

$$dU = dF + TdS \quad \text{или} \quad U = F + TS \quad \Delta U = \Delta F + T \Delta S$$

Величина ΔF как мы уже говорили является максимальной полезной работой, которую можно получить в данной реакции (и поэтому называет-

ся свободной энергией). Величина $T \Delta S$ – энергия, которая принципиально не может быть превращена в работу в любом изотермическом процессе и поэтому называется связанной энергией (это тепло $Q=T \Delta S$, которая рассеивается в окружающую среду). Величина G в уравнении $H=G+TS$ также является величиной свободной энтальпии, т.е. величиной максимальной полезной работы, которую можно получить в реакции.

Так как в обоих случаях бесполезная энергия, рассеиваемая в среде и характеризующая необратимость процессов, пропорциональна изменению энтропии, то это еще раз подтверждает наш вывод о том, что энтропия является мерой необратимости процесса.

Рассмотрим так называемые характеристические функции, очень удобные для рассмотрения конкретных и часто встречающихся в практике процессов.

Характеристической называется функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы.

Функция $F=U-TS$ в общем случае зависит от всех переменных, т.е. $F=f(p, V, S, T, U)$ или проинтегрировав по всем переменным $dF=dU-TdS-SdT$, подставив вместо $dU=TdS-pdV-\delta A_X$ получим $dF=-SdT-pdV-\delta A_X$, а при отсутствии химического превращения $dF=-SdT-pdV$

Аналогичными рассуждениями для G , U и H получим в отсутствие химического превращения следующие четыре характеристические термодинамические функции:

$$dF=-SdT-pdV \quad F=f(T, V)$$

$$dG=-SdT+Vdp \quad G=f(T, p)$$

$$dH=TdS+Vdp \quad H=f(S, p)$$

$$dU=TdS-pdV \quad U=f(S, V)$$

Для необратимых и обратимых процессов $dU \leq TdS-pdV$

тогда $dG \leq -SdT+Vdp$ (при $T, p=\text{const}$ $dG \leq 0$)

$dF \leq -SdT-pdV$ (при $T, V=\text{const}$ $dF \leq 0$)

Каждая из этих функций выражает зависимость термодинамического потенциала от двух характерных переменных.

Найдем частные производные G по T при $p=\text{const}$ и F по T при $V=\text{const}$.

$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ и подставим в исходные уравнения, т.е.

$F=U-TS$ и $G=H-TS$ получим

$$F=U+T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$G=H+T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Эти уравнения называются уравнениями Гиббса-Гельмгольца.

В случае химической реакции происходит изменение термодинамических параметров и уравнениям можно придать вид:

$$\Delta F = \Delta U + T \frac{d(\Delta F)}{dT}$$

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

Эти уравнения позволяют найти зависимость изобарного и изохорного потенциалов от температуры.

Так как энтропия любого вещества при T отличной от нуля всегда больше нуля, то $\frac{\partial F}{\partial T}$ и $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ всегда меньше нуля, т.е. величины F и G с ростом температуры уменьшаются, (но для $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$ и $\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = -\Delta S$ этого сказать нельзя, т.к. ΔS может быть больше нуля, меньше нуля или равно нулю).

Можно показать, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ так как } dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad dF = -SdT - pdV$$

Так как $dU \leq TdS - dA$

и $dA \leq TdS - dU$

То $dG \leq -SdT + Vdp$ (при $T, p = \text{const } dG \leq 0$)

$dF \leq -SdT - pdV$ (при $T, V = \text{const } dF \leq 0$)

Так как $-\Delta G = A_x$ при $p = \text{const}$

и $-\Delta F = A_x$ при $V = \text{const}$, то

$$A_x = -\Delta H + T \frac{d(A_x)}{dT}$$

$$A_x = -\Delta U + T \frac{d(A_x)}{dT}$$

Сведем все данные в таблицу:

Постоянные параметры системы	Критерии, возможности самопроизвольного протекания процесса	Критерии равновесия
------------------------------	---	---------------------

U, V=const	Возрастание S	Максимум S
H, p=const	Возрастание S	Максимум S
T, p=const	Уменьшение G	Минимум G
T, V=const	Уменьшение F	Минимум F
S, p=const	Уменьшение H	Минимум H
S, V=const	Уменьшение U	Минимум U

3.4 Химический потенциал для идеальных и реальных газов.

Введем понятие о химическом потенциале. Выведем его сначала для идеального газа.

Из уравнения $dG = -SdT + Vdp$ следует, что при $T = \text{const}$ $dG = Vdp$ или после интегрирования

$$G = \int Vdp = \int nRT \frac{dp}{p} = nRT \ln p + \text{const}$$

Определим константу интегрирования, положив $p = 1 \text{ атм.}$, тогда $G = \text{const} = G^0$ (G^0 - стандартная величина изобарно-изотермического потенциала, т.е. величина G при $p = 1 \text{ атм.}$)

$$G = G^0 + nRT \ln p \quad \text{или} \quad G - G^0 = nRT \ln p$$

т.е. изменение изобарно-изотермического потенциала отсчитывается от стандартного значения и представляет из себя работу сжатия n молей газа от давления $p = 1$ до давления p .

Соответственно, если p – меняется не от 1, а от p_1 до p_2 , то

$$G_{p_2} - G_{p_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(Следует отметить, что уравнение следовало бы записать в виде

$$G - G^0 = nRT \ln p - nRT \ln p^0 = nRT \ln \frac{p}{p^0}, \text{ но так как } p^0 = 1, \text{ то вместо } \ln \frac{p}{1} \text{ мы пи-}$$

шем $\ln p$) при этом надо помнить, что под знаком \ln будет стоять величина безразмерная.

Как видно из уравнения $G = G^0 + nRT \ln p$ величина G зависит от числа молей.

Дифференцируем это выражение по n – получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n} \right)_{T,p} + RT \ln p$$

$$\text{или} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln p,$$

где $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$ - носит название химического потенциала, а μ^0 - стандартного химического потенциала (причем μ - зависит от T и p, а μ^0 - зависит только от T, так как $p^0=1$).

Таким образом, химический потенциал газа равен изобарно-изотермическому потенциалу газа, отнесенному к 1 моллю этого газа.

Если газ находится в смеси, то его химический потенциал равен изменению изобарно-изотермического потенциала всей системы при бесконечно малом изменении числа молей данного газа и при неизменных прочих n.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad \text{или для смеси}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

Величину $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n}$ - называют также парциальной молярной ра-

ботоспособностью, а μ_i - парциальным молярным потенциалом.

Рассмотрим различные способы выражения химического потенциала.

Из уравнения состояния идеального газа $pV=nRT$ следует, что $p_i=C_iRT$ (так как $p=\frac{n}{V}RT$, но $\frac{n}{V}=C$ - объемная концентрация, а по закону Дальтона давление газа в смеси не зависит от давления и концентрации других газов).

Подставив в уравнение для химического потенциала, получим

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i RT \quad \text{или}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln RT + RT \ln C_i \quad \text{или}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad \mu_i = f(T, C)$$

На основании закона Дальтона $p_i=X_i p$

Теперь получим это выражение для p_i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i p \quad \text{или}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad \mu_i = f(T, p, X)$$

В этом случае μ_i^0 - зависит не только от температуры, но и от общего давления смеси газов.

Химический потенциал реального газа.

Химический потенциал для реального газа можно было бы вывести двумя способами:

- 1) вместо уравнения Менделеева-Клапейрона для идеальных газов взять уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и произвести для него все выкладки, но этот путь сложнее.
- 2) второй практически при выводе выражения химического потенциала для реального газа пользуются понятиями фугитивности (или летучести) и активности. Понятие фугитивности было предложено Льюисом (1901г.).

Согласно Льюису летучесть (фугитивность) представляет собой давление, формально исправленное так, чтобы при данной температуре и данном объеме можно было бы применять уравнения термодинамики идеальных газов к реальным.

$$f = \gamma p;$$

$f = \frac{RT}{V}$ - здесь f не равна давлению газа в идеальном состоянии, так как объем 1 моля реального газа не будет равен объему 1 моля газа идеального.

Требуется только, чтобы $p_{ид} V_{ид} = fV$

$$\text{Отношение } \frac{f}{p} = \gamma$$

Величину γ - называют коэффициентом фугитивности (летучести) или еще коэффициентом активности.

При низких давлениях, т.е. когда $p \rightarrow 0$, газ приобретает свойства идеального; тогда $p \rightarrow p_{ид}$, $\gamma \rightarrow 1$, а $f \rightarrow p$ (т.е. в этом случае летучесть, реальное давление и давление в идеальном состоянии становятся равными друг другу).

Вследствие межмолекулярных сил объем реального газа всегда меньше, чем объем идеального газа при тех же условиях. Поэтому $\gamma \leq 1$.

Вводя летучесть в выражение для химического потенциала получим:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad \text{или} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln \gamma_p p$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma_c C$$

или для газа, находящегося в смеси:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_p p_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_c C_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_X X_i$$

Физический смысл γ можно определить с помощью следующих рассуждений:

$$\mu - \mu^{ид} = \mu^0 + RT \ln \gamma_p p - \mu_i^0 - RT \ln p = RT \ln \gamma_p$$

т.е. γ - соответствует понижению химического потенциала (или понижению работоспособности) газа при наличии межмолекулярных сил.

Как найти величину f или величину γ .

Эти величины могут быть выражены через различные измеряемые свойства газа.

Достаточно простым и довольно точным для области не очень высоких давлений является соотношение:

$$f = \frac{p^2}{p_{ид}}, \text{ где } p - \text{ истинное давление газа в данных условиях, а } p_{ид} -$$

рассчитывается по формуле $p_{ид} = \frac{RT}{V_{ид}}$. Отсюда же можно найти и $\gamma = \frac{f}{p}$.

Более точным методом для нахождения летучести является:

$$G = G^0 + RT \ln f$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$V_{\text{реальн.}} = RT \left(\frac{d \ln f}{dp} \right)_T; \quad \alpha = V_{ид} - V_{\text{реальн.}}$$

$$V_{\text{реальн.}} = \left(\frac{RT}{p} \right)_{ид} - \alpha$$

$$\frac{d \ln f}{dp} = \left(\frac{RT}{p} \right)_{ид} \frac{1}{RT} - \frac{\alpha}{RT};$$

$$\frac{d \ln f}{dp} = \frac{1}{p} - \frac{\alpha}{RT};$$

$$d \ln f = \frac{dp}{p} - \frac{\alpha dp}{RT}; \quad d \ln f = d \ln p - \frac{\alpha}{RT} dp;$$

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp$$

$$\text{(так как } \ln f_2 - \ln f_1 = \ln p_2 - \ln p_1 - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp, \text{ если } p_1 \rightarrow 0; f_1 = p_1)$$

Величиной очень близкой к летучести является так называемая активность.

Активностью данного газа называется такая величина, которая при подстановке ее вместо концентрации дает возможность применять при одних и тех же условиях термодинамические соотношения для идеальных газов

т.е. $a_i = \gamma C_i$

Соответственно, для химического потенциала

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

В отличие от летучести, активность применяется не только для газообразного состояния, но и для других состояний.

Так как $C_i = \frac{P_i}{RT}$, то активность зависит от температуры и давления, а в случае газовой смеси – и от состава смеси, что можно было представить в явном виде, но рассмотрением активности мы более подробно займемся при рассмотрении термодинамики растворов.

Запишем общее выражение для G при химической реакции.

При изменении числа молей, для каждого реагента можно записать:

$$dG_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} dn_i$$

$$\text{а для всех реагентов } dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} dn_i$$

В общем виде тогда зависимость G от T , p и работы химической реакции запишется так:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} dn_i$$

$$\text{Подставив: } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \text{так как } dG = -SdT + Vdp$$

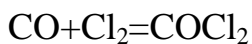
$$\text{и } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} = \mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Если реакция проводится при T , $p = \text{const}$, то

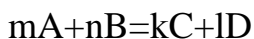
$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad \text{или} \quad \Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i$$

Например, для реакции



$$\Delta G = \mu_{\text{COCl}_2} - \mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{Cl}_2}$$

а в общем случае для реакции



$$\Delta G = k\mu_{\text{C}} + l\mu_{\text{D}} - m\mu_{\text{A}} - n\mu_{\text{B}}$$

Очень кратко остановимся на приведенном уравнении состояния для реальных газов и методе соответственных состояний.

Уравнение состояния идеального газа хорошо описывает свойства газов до давления не выше 50 атмосфер для плохо сжижающихся газов, а для хорошо сжижающихся (таких как CO_2 , SO_2 и других) отклонения от законов идеальных газов наблюдаются уже при атмосферном давлении. Основными причинами этого является взаимное притяжение молекул газа и наличие у них собственного объема.

Эти взаимодействия учитываются уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{или уравнением Бертло}$$

$$\left(p + \frac{a'}{V^2 T}\right)(V - b) = RT, \quad \text{где}$$

a - учитывает взаимное притяжение молекул;

b - учитывает собственный объем молекул.

Величины a и b связаны с критическими параметрами

$$a = \frac{27 R^2 T_k^2}{64 p_k}$$

$$b = \frac{1 R T_k}{8 p_k}$$

а по уравнению Ван-дер-Ваальса сами критические параметры должны быть связаны между собой соотношением:

$$\frac{R T_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67$$

Сейчас чаще пользуются другим уравнением состояния (вириальным уравнением)

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3}, \quad \text{где}$$

B, C, D - индивидуальные коэффициенты (для определения температуры)

Если в уравнении Ван-дер-Ваальса обозначить

$$\frac{T}{T_k} = \tau \quad \text{- приведенная температура;}$$

$$\frac{p}{p_k} = \pi \quad \text{- приведенное давление;}$$

$$\frac{V}{V_k} = \varphi \quad \text{- приведенный объем,}$$

то можно показать, что

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau \quad \text{- приведенное уравнение состояния.}$$

Оно является общим для всех веществ, т.е. согласно ему при одинаковых приведенных температурах и одинаковых приведенных давлениях все вещества должны иметь одинаковый объем. Отсюда вытекает важное понятие – соответственных состояний: для двух веществ А и В соответственными называются состояния, при которых $\tau_A = \tau_B$; $\pi_A = \pi_B$ и $\varphi_A = \varphi_B$, а правило, что при равенстве для них двух параметров будут равны и третьи, носит название закона соответственных состояний. Последний приводит к выводу, что в соответственных состояниях соотношения и между другими свойствами должны быть очень простыми, что позволяет для веществ, находящихся в соответственных состояниях находить неизвестные свойства одного из них, если эти свойства известны для других веществ, близких к нему по составу (так можно приближенно находить коэффициент вязкости, показатель преломления и другие свойства).

IV. Фазовое равновесие

4.1 Правило фаз Гиббса

Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, а имеет место лишь фазовые переходы, называются фазовыми равновесиями.

Условимся называть компонентом системы – каждое из содержащихся в ней химически однородных веществ, которое может быть выделено из нее и может существовать в изолированном виде длительное время.

Условимся называть числом степеней свободы – число факторов, которые могут изменяться независимо друг от друга. Точнее, число степеней свободы – есть число условий (температура, давление, концентрация), которые можно произвольно менять, не изменяя числа или вида фаз системы.

Наименьшее число компонентов системы, достаточное для образования всех ее фаз, называется числом независимых компонентов. При отсутствии химического взаимодействия число независимых компонентов равно общему числу компонентов.

Для таких систем условием равновесия является следующее соотношение:

$$C = K - \Phi + 2 \text{ – правило фаз Гиббса,}$$

где C – число степеней свободы;

K – число компонентов;

Φ – число фаз.

Это правило может быть сформулировано так: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс два.

(В общем случае, когда на равновесие влияют и другие внешние факторы – например, электрические и магнитные поля и др., правило фаз запишется в более общей форме $C + \Phi = K + n$, где n – число внешних факторов, влияющих на систему).

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные и т.д. По числу компонентов – на однокомпонентные; двухкомпонентные (или двойные); трехкомпонентные (или тройные) и т.д. По числу степеней свободы – делятся на инвариантные (безвариантные $C=0$); моновариантные или одновариантные ($C=1$) и т.д.

Рассмотрим в качестве примера наиболее простой случай – однокомпонентную.

При $K=1$ правило фаз принимает вид:

$$C = 3 - \Phi$$

При числе фаз=1 система будет иметь две степени свободы, при $\Phi=2$ $C=1$ и при $\Phi=3$ $C=0$, т.е. система будет инвариантной. Посмотрим, как это выглядит на фазовой диаграмме (или диаграмме состояния) в частности для воды.

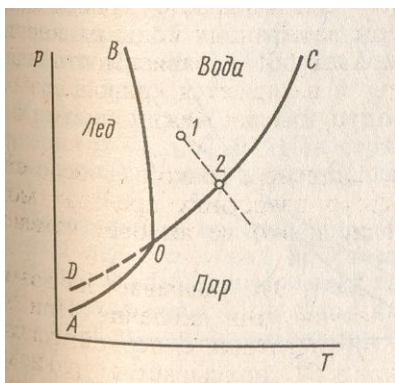


Диаграмма состояния воды при средних давлениях (до 1 МПа)

АО – кривая зависимости давления насыщенного пара льда от температуры

ОВ – кривая зависимости температуры t замерзания воды от давления

ОС – кривая зависимости давления насыщенного пара жидкой воды от температуры

Точка О – тройная точка – отвечает равновесию одновременно между тремя фазами.

Однофазные системы (т.е. лед, вода, пар), обозначаемые на фазовой диаграмме соответствующими плоскостями, имеют, как мы уже говорили 2 степени свободы (т.е. температура и давление в определенных пределах могут изменяться независимо друг от друга). Двухфазные системы, состояние которых характеризуется соответствующими кривыми равновесия, имеют уже одну степень свободы (если меняется температура, меняется и давление). Трехфазное состояние (тройная точка) уже не имеет степеней свободы и может существовать только при строго определенных значениях p и T .

Температура 0°C соответствует лишь равновесию между льдом и водой, насыщенной воздухом при $p=1$ атм.; при удалении воздуха из воды и уменьшении давления до $4,579$ мм.рт.ст. температура увеличивается на $0,01^{\circ}\text{C}$.

Вывод правила фаз.

При выводе правила фаз воспользуемся известным алгебраическим условием: в системе уравнений число независимых переменных равно разности между общим числом переменных и числом связывающих их уравнений. Будем считать число независимых переменных числом степеней свободы, а общее число переменных – числом тех переменных, которые определяют состав и термодинамические свойства всех фаз.

Пусть система состоит из K – компонентов и Φ – фаз. Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и составом. При равновесии температура и давление всех фаз одинаковы. Если в общем случае в состав каждой фазы входят все K – компонентов, то для определения этого состава достаточно знать концентрации не всех, а только $(K-1)$ компонентов (так как если состав выражен в мольных долях, то $\sum N_i = 1$, и концентрация (мольная доля) одного из компонентов найдется вычитанием из единицы суммы мольных долей остальных компонентов).

Следовательно, число независимых концентраций для всех Φ фаз равно: $\Phi(K-1)$, а так как у нас есть еще две переменные: температура и давление, то общее число переменных будет: $\Phi(K-1)+2$

Число же уравнений, связывающих эти переменные, будет определяться условиями термодинамического равновесия в гетерогенных системах, т.е. равенством химических потенциалов любого компонента во всех фазах.

$$\text{т.е. } \mu_1^I = \mu_1^{II}; \mu_1^I = \mu_1^{III}; \mu_1^I = \mu_1^{IV} \dots \mu_1^I = \mu_1^n$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II}; \mu_2^I = \mu_2^{III} \dots \mu_2^I = \mu_2^n \text{ и т.д.}$$

.....

Здесь индексы внизу обозначают нумерацию компонентов, а вверху – нумерацию фаз. Естественно, что для каждого компонента мы будем иметь (Ф-1) уравнений, а для всех К – компонентов К(Ф-1) уравнений.

Соответственно, принятому условию число степеней свободы (число независимых переменных) должно быть равно разности между общим числом переменных и числом связывающих их уравнений, т.е.

$$C = [\Phi(K-1) + 2] - K(\Phi-1) = K\Phi - \Phi + 2 - K\Phi + K$$

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

Теперь рассмотрим более подробно фазовые равновесия для двухкомпонентных систем.

4.2 Двухкомпонентные системы. Системы газ – жидкость.

Для двухкомпонентных (двойных) систем правило фаз выглядит следующим образом: $C = 4 - \Phi$. Поскольку максимальное число степеней свободы равно 3 (при числе фаз=1) диаграмма состояния для двухкомпонентных систем должна изображаться в пространственной прямоугольной системе координат (состав, давление, температура).

В большинстве случаев диаграммы состояния изображаются при условии постоянства температуры или давления, и тогда они строятся на плоскости, т.е. число степеней свободы уменьшится на единицу.

К двух и более компонентным системам относится большой класс гомогенных систем, называемых растворами.

С молекулярно-кинетической точки зрения раствор – гомогенная смесь, состоящая из нескольких веществ, находящихся в состоянии молекулярного раздробления. С точки зрения правила фаз раствор – это двух или многокомпонентная частица системы, состав которой может меняться в границах, определяемых взаимной растворимостью веществ. В общем случае этот термин может применяться к особому агрегатному состоянию (т.е. могут быть растворы г-г, ж-ж, тв-тв, ж-г, г-ж, тв-г, г-тв).

Мы будем рассматривать только растворы газов, жидкостей и твердых веществ в жидкостях. К концу XIX века сложилось две точки зрения

на природу растворов. Вант-Гофф – рассматривал растворы, как чисто физические системы, в которых не происходит взаимодействия компонентов, а растворенное вещество распределяется в среде аналогично газу. Поэтому он применял к растворам законы газового состояния.

Д.И.Менделеев – создал сольватную теорию растворов, согласно которой в растворах могут образовываться соединения растворяемого вещества с растворителями (т.н. сольваты, а в случае, если растворителем является вода – гидраты).

Правильнее объединить обе точки зрения, так как, во-первых, в большинстве случаев образующиеся при растворении соединения являются непрочными и обладающими переменным составом; а во-вторых, имеются примеры как систем, в которых не обнаруживается никаких признаков образования сольватов, так и систем, для которых образование сольватов определенного состава строго установлено.

Важнейшей характеристикой растворов является их концентрация, которую в теории растворов чаще всего выражают в моляльностях или в мольных долях. Моляльность – число грамм-молекул растворенного вещества в 1000г. растворителя. А мольная доля – это отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов.

В зависимости от концентрации растворы делятся на концентрированные, растворы умеренной концентрации и разбавленные растворы.

Как правило, взаимоотношение всех компонентов раствора является весьма сложным вследствие многообразия межмолекулярных взаимодействий, и может быть описано качественно и количественно лишь для простейших газовых смесей и разбавленных растворов, в которых межмолекулярные взаимодействия очень слабы.

Мы уже говорили, что свойства какой-то системы могут быть экстенсивные (зависящие от количества вещества и обладающие свойством аддитивности – v , m , внутренняя энергия и др.) и интенсивные (например, температура, состав, давление). Льюис назвал парциальной мольной величиной компонента частную производную от какой-либо экстенсивной величины по числу молей компонента при постоянном давлении, температуре и числе молей остальных компонентов. Очевидно, что это возможно только в том случае, если добавить 1 моль компонента к очень большому количеству раствора, так, чтобы концентрация раствора при этом практически не изменилась.

Свойства растворов в общем случае зависят не только от природы растворенного вещества и растворителя, но и от характера взаимодействия

между ними. При постоянных p и T свойства растворов будут зависеть от их составов. В частности любое экстенсивное (зависящее от состава) свойство, отнесенное к изменению состава на 1 моль, будет называться парциальной мольной величиной и будет выражаться формулой:

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$

Под величиной \bar{G} может подразумеваться теплоемкость, энтропия, термодинамический потенциал. (В частности, если мы подставим в эту формулу изобарно-изотермический потенциал, то соответствующей ему парциальной мольной величиной будет химический потенциал - $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} = \mu_i$).

Пусть имеется раствор с компонентами $n_1; n_2; n_3, \dots$, а их приращения $d_{n_1}; d_{n_2}; d_{n_3} \dots$

Тогда приращение какого-либо общего свойства

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots,$$

где $\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3,\dots}$; $\bar{G}_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3,\dots}$

Если состав раствора остается неизменным (т.е. компоненты добавляются в соотношении $n_1:n_2:n_3, \dots$), то все парциальные мольные величины остаются постоянными, т.е.

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + n_3 \bar{G}_3 + \dots$$

Если продифференцировать это уравнение по G и n (т.е. для случая, когда состав меняется), то

$$dG = n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_1 dn_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_2 dn_2 + n_3 d\bar{G}_3 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \text{ или}$$

$$dG = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + n_3 d\bar{G}_3 + \dots + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots$$

Сравнивая уравнения, мы видим, что левые их части равны, равны и правые. Приравнявая и сокращая одинаковые члены, получаем:

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + n_3 d\bar{G}_3 + \dots = 0$$

Уравнения называются уравнениями Гиббса-Дюгема и употребляются обычно для химического потенциала, т.е.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \dots = 0$$

Для двухкомпонентного раствора

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Если поделить все члены на $\sum n_i$, то получим

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0,$$

где N_1 и N_2 – мольные доли

Разделив же все члены этого уравнения на dN_1 , получим

$$X_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{p,T} + X_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} \right) = 0$$

Заметим, что $X_1 + X_2 = 1$ и $X_1 = 1 - X_2$ $dX_1 = -dX_2$

тогда $X_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} \right)_{p,T} = X_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_2} \right)_{p,T}$

Подставив вместо $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$, получим уравнение Дюгема-

Маргулиса: $X_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial X_1} \right)_{p,T} = X_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial X_2} \right)_{p,T}$

Это важное уравнение позволяет рассчитать давление насыщенного пара одного компонента по измеренному давлению насыщенного пара другого.

В предыдущих лекциях мы уже рассматривали выражение химического потенциала для идеальных газов и для реальных.

Идеальный газ	Реальный газ
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \mathcal{P} p_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i C_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
$\mu_i = \mu_i^{0''} + RT \ln X_i$	$\mu_i = \mu_i^{0''} + RT \ln \gamma X_i$

При рассмотрении термодинамики растворов чаще всего применяется, как мы уже указывали величина активности и соответственно выражение химического потенциала через величину активности (для реальных растворов).

Как мы уже говорили коэффициент активности позволяет перейти от идеальных систем к реальным, т.е. формально учитывает неидеальность системы (наличие межмолекулярного взаимодействия), ничего не говоря о причинах и особенностях этого взаимодействия.

С точки зрения термодинамики различают идеальные растворы и неидеальные (или реальные).

В идеальных растворах внутренняя энергия каждого компонента не зависит от концентрации, и парциальный мольный объем не изменяется при растворении. Компоненты смешиваются как идеальные газы, и энтропию, химический потенциал и другие величины можно рассчитывать по уравнениям для идеальных газов. Так как здесь нет взаимодействия между

частицами, то вещества смешиваются без выделения или поглощения тепла.

К идеальным растворам (или близким к идеальным) можно отнести растворы изотопов одного элемента в другом, однородные смеси неполярных веществ, сильно разбавленные растворы. Растворы полярных веществ, особенно электролитов, показывают заметное отклонение от идеальности даже при большом разбавлении.

Начнем рассмотрение двух компонентных систем с растворов газов в жидкостях.

Газы в жидкостях растворяются ограниченно. Причем, растворимость их зависит как от природы газа, так и от природы растворителя.

Замечено, что газы, обладающие неполярными молекулами, лучше растворяются в неполярных растворителях. При этом лучше растворяются газы, имеющие высокую критическую температуру сжижения.

На растворимость газов сильно влияет температура и давление.

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри (1803г.):

при постоянной температуре концентрация газа в жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором, т.е.

$$C = Kr$$

где C – концентрация газа в жидкости;

r – давление газа над раствором;

K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа и жидкости и от температуры, но не зависящий от давления.

Так как давление газа пропорционально его концентрации в газовой фазе, то закон Генри можно записать еще в виде следующих выражений:

$$\frac{C}{C_{\bar{A}}} = K' \quad \text{или} \quad \frac{V_{\bar{A}}}{V_{\bar{E}}} = K',$$

где $C_{\bar{A}}$ - концентрация газа в газовой фазе;

$V_{\bar{A}}$ - объем растворенного газа, приведенный к нормальным условиям;

$V_{\bar{E}}$ - объем раствора

Эти уравнения пригодны только для разбавленных растворов идеальных газов. Для концентрированных растворов и высоких давлений закон Генри будет выражаться соотношением:

$$X = Kf,$$

где X – мольная доля растворенного газа,

f – его летучесть.

Системы, в которых при растворении изменяется химическое состояние газа (например, за счет взаимодействия с растворителем, за счет ассоциации или диссоциации) закону Генри не подчиняются.

В большинстве случаев процесс растворения газов – есть процесс экзотермический, поэтому согласно принципу Ле-Шателье растворимость газов уменьшается при увеличении температуры и увеличивается при снижении температуры.

Количественно связь между растворимостью газа и температурой можно найти, используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона $\lambda = T \frac{dp}{dT} \Delta V$.

Или в интегральной форме (предполагая, что теплота растворения не зависит от температуры, и система подчиняется законам Генри и Клапейрона-Менделеева)

$$\ln \frac{X_1}{X_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где X_1 и X_2 - растворимости при температурах T_1 и T_2 ;

ΔH - теплота растворения одного моля газа

Растворимость газа в растворе электролита S определяется уравнением Сеченова:

$$\lg \frac{S^\circ}{S} = KC,$$

где S° - растворимость газа в воде;

C – концентрация электролита

4.3 Растворы жидкость – жидкость. Закон Рауля.

При изучении двух и более компонентных систем используют методы физико-химического анализа, в которых исследуются зависимости между какими-либо свойствами системы, ее составом и условиями ее существования. При этом, как уже отмечалось, широко используются графические изображения этих зависимостей в виде диаграмм. Для изучения систем жидкость-жидкость большое значение имеет изучение диаграмм давление пара-состав и температура кипения – состав (состав обычно выражают в мольных долях и мольных процентах).

При заданной температуре общее давление над раствором складывается из парциальных давлений обоих компонентов:

$$p = p_A + p_B$$

Вид кривых $p = f(X)$ и $p_i = f(X)$ зависит от природы компонентов.

- Различают: а) диаграммы растворов, подчиняющихся закону Рауля;
 б) диаграммы растворов с положительными отклонениями от закона Рауля;
 в) диаграммы растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля.

Если мы будем вносить в жидкость А какое-то вещество, то давление насыщенного пара над жидкостью А (пропорциональное количеству молекул, вылетающих с единицы поверхности в единицу времени) естественно будет уменьшаться (вследствие уменьшения количества молекул А в единице поверхности) с уменьшением мольной доли компонента А.

$$\text{т.е. } p_A = X_A^E p_A^0; \quad p_B = X_B^E p_B^0,$$

где p_A и p_B - парциальные давления компонентов А и В над раствором;

X_A^E и X_B^E - их мольные доли в растворе;

p_A^0 и p_B^0 - давление насыщенного пара над чистыми компонентами А и В.

Общее давление над раствором:

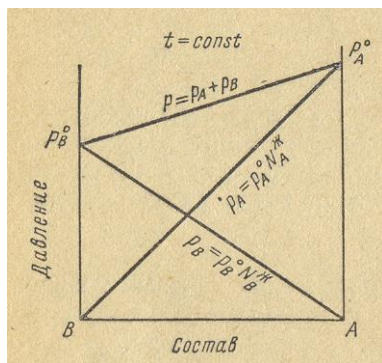
$$p = p_A + p_B = X_A^E p_A^0 + X_B^E p_B^0 = X_A^E p_A^0 + p_B^0(1 - X_A^E) = p_B^0 + X_A^E(p_A^0 - p_B^0)$$

Все эти уравнения являются законом Рауля, согласно которому:

при постоянной температуре парциальное давление пара каждого компонента равно давлению пара этого компонента в чистом виде, помноженному на его мольную долю в растворе.

Растворы двух летучих веществ, подчиняющиеся закону Рауля во всей области концентраций от $X_A^E = 0$ до $X_A^E = 1$ называются идеальными растворами.

Для таких растворов диаграмма давление-состав выглядит следующим образом. (В дальнейшем "В" будем обозначать менее летучее вещество).



Зависимость парциальных и общего давления пара от состава для идеального раствора

Такой тип диаграмм является очень редким, поскольку они могут быть получены только для растворов из двух химически и физически очень сходных веществ, молекулы которых не будут взаимодействовать

друг с другом так же, как и молекулы чистых компонентов. Такие растворы, как мы уже говорили, образуются без поглощения и выделения тепла, а также без изменения объема.

К растворам идеального типа можно отнести растворы оптических изомеров; растворы бензол-толуол; н-гексан – н-гептан. Имеются системы такого рода и для полярных жидкостей (например, метиловый спирт-этиловый спирт).

Фактически же большинство растворов являются неидеальными. Различают два вида отклонений от идеальности.

I. Если взаимодействие между молекулами компонентов А и В меньше, чем взаимодействие между молекулами чистых компонентов, то при образовании раствора:

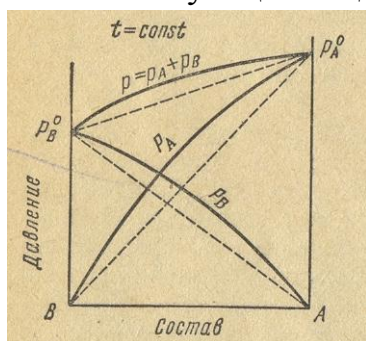
а) Происходит распад ассоциированных молекул чистых компонентов;

б) При этом поглощается тепло, затрачиваемое на их распад $\Delta H > 0$;

с) Вследствие увеличения числа частиц увеличивается общий объем раствора $\Delta V > 0$;

д) Вследствие увеличения числа частиц в растворе парциальные давления и общее давление пара над раствором оказываются большими, чем рассчитанные по закону Рауля. Такие отклонения называются положительными.

Соответствующая им диаграмма выглядит следующим образом.

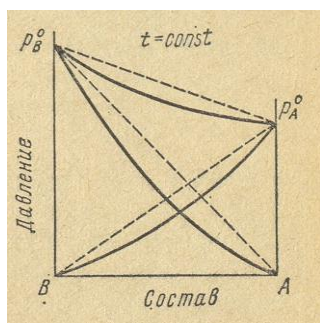


Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для случая положительных отклонений от закона Рауля

В качестве примера систем такого типа можно назвать системы из сильно ассоциированных спиртов и углеводов предельного ряда.

II. Если взаимодействие между молекулами компонентов А и В будет больше, чем взаимодействие между молекулами чистых компонентов, то при образовании раствора:

- a) Молекулы компонентов притягиваются друг к другу, образуя в той или иной мере стойкие соединения;
- b) При образовании соединений выделяется теплота $\Delta H < 0$;
- c) Вследствие уменьшения числа частиц общий объем системы уменьшается $\Delta V < 0$;
- d) По этой же причине парциальные давления и общее давление пара над раствором оказываются меньшими, чем те же величины, рассчитанные по закону Рауля.



Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для случая отрицательных отклонений от закона Рауля

Примером системы такого типа может служить система: эфир-хлороформ.

Наконец, в системах, где свойства компонентов резко различаются, но оба компонента имеют близкие давления насыщенного пара, отклонения от закона Рауля выражаются особенно резко. Для таких систем на кривых зависимости общего давления пара системы появляется точка максимума (при положительных отклонениях) или точка минимума (при отрицательных отклонениях). Независимо от знака отклонения эти точки называются точками экстремума (или экстремальными точками). Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются азеотропными или постоянно кипящими.

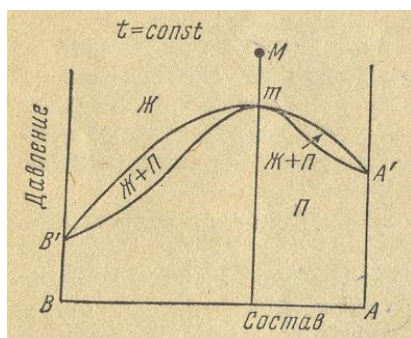


Диаграмма состав – давление пара двойной жидкой системы с максимумом

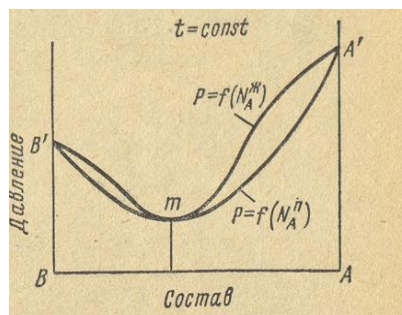


Диаграмма состав – давление пара двойной жидкой системы с минимумом

4.4 Фазовая диаграмма давление пара – состав. Законы Коновалова.

Состав пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, определяется двумя законами Коновалова.

I-ый закон Коновалова

В общем случае относительное содержание данного компонента в паре отличается от относительного содержания этого компонента в равновесном с ним жидком растворе. В паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор повышает общее давление пара.

Для идеальных растворов, пар которых можно считать идеальным газом, вывод о различии в составе жидкости и пара вытекает из следующих соображений:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \frac{X_A^E}{(1 - X_A^E)}$$

с другой стороны по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$p_A V = X_A^i RT$$

$$p_B V = X_B^i RT = (1 - X_A^i) RT$$

и следующее $\frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A^i}{1 - X_A^i}$

$$\frac{N_A^i}{1 - N_A^i} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \frac{X_A^E}{1 - X_A^E}$$

Очевидно, что составы пара и жидкости могут быть одинаковыми только в случае, если $p_A^0 = p_B^0$, что практически исключено.

II-ой закон Коновалова

В экстремальных точках состав жидкого раствора одинаков с составом пара, находящегося в равновесии с раствором.

Этот закон касается случая азеотропных смесей.

Теперь рассмотрим более подробно диаграммы давление-состав для реальных растворов. Причем будем рассматривать сразу зависимость общего давления пара, как от состава раствора, так и от состава пара.

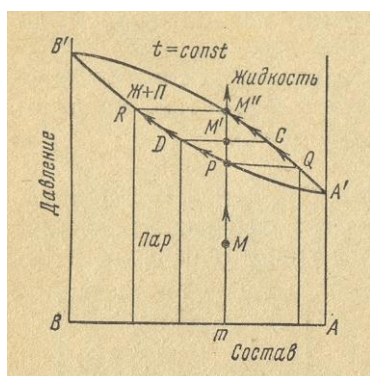


Диаграмма состав — давление пара двойной жидкой системы без экстремума

Рассмотрим сначала диаграмму системы без экстремума. Кривая $B'SA'$ - соответствует кривой зависимости давления пара от состава жидкости. Кривая $B'DA'$ - зависимости давления пара от состава пара. Кривая $B'SA'$ - кривая жидкости. $B'DA'$ - кривая пара. Точки B' и A' - соответствуют давлению пара чистых компонентов.

Область ниже $B'DA'$ - соответствует состоянию ненасыщенного сухого пара; область выше $B'SA'$ - состоянию жидкости; область $B'SA'D$ - соответствует гетерогенному состоянию (Ж+П), т.е. состоянию влажного, насыщенного пара. Поскольку для двухкомпонентной двухфазной системы при $t=\text{const}$ число степеней свободы равно 1 (система моновариантна) $C=3-\Phi$, а $\Phi=2$, то для каждого выбранного давления должны существовать только строго определенные точки состава на кривой жидкости и кривой пара.

Посмотрим, как будет изменяться состав при конденсации пара. Если мы возьмем точку M в паровой фазе и начнем повышать давление, то при достижении точки P начнется конденсация пара, и первые капли жидкости будут иметь состав Q . Повышая давление дальше, мы попадаем в гетерогенную область (точка M' , которой будут соответствовать составы S -жидкой и D -паровой фазы).

Относительные количества жидкой и паровой фазы в этой точке определяются правилом рычага:

$$\frac{\text{длина плеча } M'D}{\text{длина плеча } CM'} = \frac{M'D}{CM'}$$

Наконец, когда давление поднимется до точки M'' – последний пузырек пара будет иметь состав R. Таким образом, состав жидкости будет меняться по кривой QCM'' , а состав пара – по кривой PDR.

Рассмотрим и диаграммы систем с максимумом и минимумом.

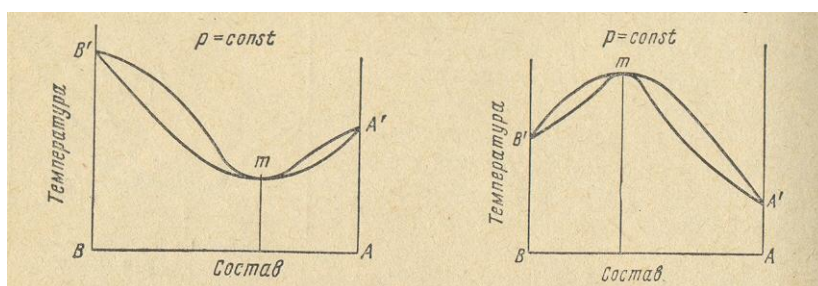


Диаграмма состав – температура кипения двойной жидкой системы с минимумом

Диаграмма состав – температура кипения двойной жидкой системы с максимумом

Согласно II-му закону Коновалова в точках C состав пара совпадает с составом жидкости. В отличие от всех смесей азеотропные смеси (соответствующие точке M) будут при понижении давления переходить в пар без изменения.

Эти диаграммы хорошо иллюстрируют I-ый закон Коновалова.

Например, на диаграмме с максимумом у смесей, точки состава которых лежат слева от азеотропной точки, пар будет богаче компонентом A, добавление которого увеличивает общее давление пара. И, наоборот, у смесей, состав которых лежит справа от азеотропной точки пар будет богаче компонентом B, прибавление которого в этом случае также увеличивает общее давление пара над жидкостью.

I-ый закон Вревского

При повышении температуры раствора в равновесном паре повышается относительное содержание того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого больше.

II-ой закон Вревского

В системах, обладающих максимумом на кривой давления пара, при повышении температуры в азеотропном растворе повышается концентрация того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого больше.

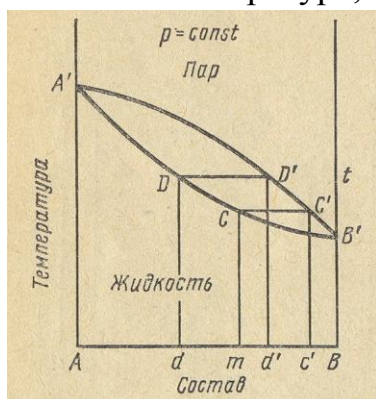
В системах, обладающих минимумом на кривой давления пара, в азеотропной смеси при повышении температуры возрастает концентрация того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого меньше.

III-ий закон Вревского

При изменении температуры состав азеотропного раствора в системах, обладающих максимумом на кривой давления пара, изменяется в том же направлении, как и состав равновесного пара, а в системах, обладающих минимумом – в противоположном направлении.

4.6 Фазовая диаграмма температура кипения – состав. Перегонка, ректификация.

Изобарные диаграммы температура кипения – состав по внешнему виду напоминают “обратные” диаграммы давление пара – состав. Это естественно объясняется тем, что изменение температуры кипения и изменение давления пара как бы обратны друг другу: жидкость закипает при тем более высокой температуре, чем меньше давление ее пара.



Изменение состава паровой и жидкой фаз при однократной и фракционированной перегонке

Рассмотрим более подробно диаграмму температура кипения – состав и процессы перегонки и ректификации.

Смесь двух жидкостей, как правило, кипит в некотором интервале температур.

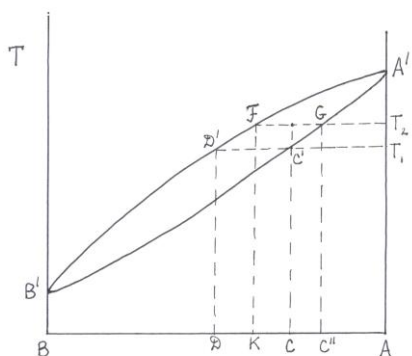
Кривая $BD'A'$ - кривая пара; кривая $BC'A'$ - кривая жидкости. Изотермические точки на этих кривых изображают состав жидкой и парообразной фаз, находящихся в равновесии друг с другом. (Например, точки C' и D'). Точки B' и A' - температуры кипения чистых компонентов.

Применительно к диаграммам $T_{\text{кип}}=f(X)$ могут быть получены законы, аналогичные законам Коновалова:

1) Для двойной жидкой системы пар относительно богаче жидкости тем компонентом, прибавление которого понижает температуру кипения смеси;

2) Экстремуму на кривой точек кипения двойной жидкой системы отвечают жидкая и парообразная фазы с одинаковым составом.

Для разделения жидких смесей на чистые вещества используют простую или фракционную (дробную) перегонку.



Смысл перегонки (или дистилляции) заключается в следующем:

Если нагревать раствор с составом m , то при достижении температуры t_1 , начнет образовываться пар с составом D' - (т.е. более богатый компонентом В).

При нагревании небольшого количества жидкости останется раствор, обогащенный компонентом А, т.е. с составом C'' , который уже будет кипеть при температуре t_2 и при испарении какого-то количества жидкости (так как пар соответствующий этой жидкости тоже будет обогащен компонентом В) состав остатка будет еще богаче компонентом А, и так можно продолжать до тех пор, пока в остатке не останется чистый компонент А.

Наоборот, если брать пар, полученный из жидкости состава С (т.е. имеющий состав Д), сконцентрировать его и полученную жидкость нагреть до кипения, то первые порции пара будут еще более обогащенными компонентом В, т.е. продолжая этот процесс, можно в принципе получить чистый компонент В.

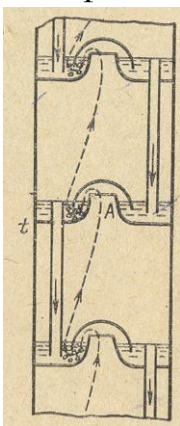
Это конечно грубо упрощенная схема перегонки. На самом деле все гораздо сложнее.

За одну ступень перегонки (простую перегонку) можно получить (если, например, довести систему до температуры t_2) из раствора состава С отгон состава F (обогащенный компонентом В) и остаток (обогащенный компонентом А).

Если подобный процесс повторить с остатком и отгоном, то получим 4 фракции:

1-я будет еще более обогащена компонентом В, 2-я будет еще более обогащена компонентом А, а 3-я и 4-я будут приближаться к составу С. После этого придется повторять процесс отгонки уже для трех фракций (1-ой, 2-ой и смеси 3 и 4). Такой процесс уже называется фракционной дробной перегонкой.

В промышленности и в лабораторных условиях эти трудоемкие и длительные процессы объединяют в один непрерывный и автоматизированный, называемый ректификацией. Аппарат, в котором протекает процесс ректификации, называется ректификационной колонной.



Схема, поясняющая принцип работы ректификационной колонны

Ректификационная колонна имеет ряд тарелок, на которых пар, поступающий снизу, обогащается более летучим компонентом, а жидкость за счет пара обогащается менее летучим компонентом и стекает вниз.

При достаточном числе тарелок и при правильно отрегулированном температурном режиме можно получить из верхней части колонны практически чистый более летучий компонент, а в так называемом кубовом остатке (в нижней части колонны) почти чистый менее летучий компонент.

Следует заметить, что такое разделение не удастся для азеотропных (или нераздельно кипящих) смесей. При дробной перегонке смесей с максимумом на кривой кипения в отгоне получается один из чистых компонентов, а в остатке – азеотропная смесь. При перегонке же систем с мини-

мумом в остатке, наоборот, получается один из компонентов, а в отгоне азеотропная смесь.

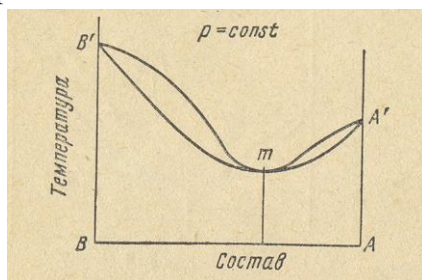


Диаграмма состав – температура кипения двойной жидкой системы с минимумом

Рассмотрим один из этих вариантов на диаграмме. Например, для системы с минимумом на кривой кипения. Если взять жидкость с составом D, то нагрев ее до температуры t_1 , можно получить пар состава E' . Сконденсировав его и снова нагрев до температуры t_2 , можно получить пар состава F' . Повторяя этот процесс можно дойти до состава пара C, но на этом процесс остановится, так как в этой точке жидкость и пар будут иметь одинаковый состав.

Примерами азеотропных смесей являются:

а) С минимумом на кривой кипения

Вода – этиловый спирт (4,43 % H_2O в азеотропной смеси; температура кипения азеотропной смеси – $78,13^\circ C$)

б) С максимумом на кривой кипения

Вода – азотная кислота (32% H_2O ; $t_{аз.см.} = 120,5^\circ C$)

Вода – хлористый водород (79,76% H_2O ; $t_{кип.аз.см.} = 108,5^\circ C$)

В случае азеотропных смесей получить оба чистых компонента можно только связывая один из компонентов. Например, “абсолютный” 100%-ный этиловый спирт можно получить только связывая воду каким-либо сильным водоотнимающим реагентом (например, CaO), с дальнейшей отгонкой спирта.

V. Химическое равновесие

5.1 Закон действия масс. Уравнение изотермы Вант-Гоффа.

Исследования показывают, что химические реакции одновременно протекают в двух направлениях - в сторону образования продуктов реакции (прямая реакция) и в сторону разложения последних на исходные вещества (обратная реакция). Вследствие химической обратимости реакции не доходят до конца. По мере протекания процесса скорость прямой реакции (т.е. прирост концентрации продуктов в единицу времени) уменьшается, а скорость обратной реакции (т.е. убыль концентрации продуктов реакции в единицу времени) – увеличивается. Когда обе скорости сравниваются - наступает состояние химического равновесия (т.е. когда концентрации реагирующих веществ становятся определёнными и постоянными во времени (при условии, конечно, если температура и давление не меняются)).

Так как химически обратимые реакции протекают с конечными скоростями, то с термодинамической точки зрения они являются необратимыми, и работа их не является максимальной. Однако, можно мысленно представить себе их протекающими бесконечно медленно через смежные равновесные состояния, т.е. термодинамически обратимо. Тогда к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия и рассчитать максимальную работу – меру химического сродства и по её величине можно судить о преимущественном направлении обратимой химической реакции.

Следует отметить, что возможность существования химического равновесия была открыта еще Бертолле (1801г.), а закон равновесия в количественной форме названный законом действующих масс был предложен Гульдбергом и Вааге (1867г.).

Для гомогенных химических реакций закон действующих масс устанавливает:

при постоянной температуре отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ есть величина постоянная, т.е. закон был выведен для идеальных газов. Часто его формулируют в другой форме:

скорость реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, т.е. для реакции $mA+nB$

$$V=k[C_A]^m[C_B]^n,$$

откуда легко получается первая формулировка для реакции $mA+nB \rightleftharpoons kC+lD$

$$V_{\text{пр}}=k_1[C_A]^m[C_B]^n; \quad V_{\text{обр}}=k_2[C_C]^k[C_D]^l$$

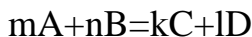
$$\text{При равновесии } V_{\text{пр}}=V_{\text{обр}} \quad k_1[C_A]^m[C_B]^n=k_2[C_C]^k[C_D]^l$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{[C_C]^k[C_D]^l}{[C_A]^m[C_B]^n}; \quad \text{для парциальных давлений } K_p = \frac{[p_C]^k[p_D]^l}{[p_A]^m[p_B]^n}$$

Этот вывод является недостаточно строгим, так как допущенная в законе действия масс зависимость скорости реакции от концентрации на практике почти не выполняется.

Проведем вывод более строго:

пусть у нас протекает какая-то химическая реакция:



Как мы уже писали

$$\Delta G=k\mu_C+l\mu_D-m\mu_A-n\mu_B$$

если подставить сюда выражение для μ

$$\mu_i=\mu_i^0+RT\ln f_i, \quad \text{то получим}$$

$$\Delta G=k(\mu_C^0+RT\ln f_C)+l(\mu_D^0+RT\ln f_D)-m(\mu_A^0+RT\ln f_A)-n(\mu_B^0+RT\ln f_B)$$

$$\text{откуда } \Delta G=k\mu_C^0+l\mu_D^0-m\mu_A^0-n\mu_B^0+RT\ln \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n};$$

Стандартные химические потенциалы зависят только от температуры. При постоянной температуре

$$k\mu_C^0+l\mu_D^0-m\mu_A^0-n\mu_B^0=\text{const} \quad \text{поэтому}$$

$$\Delta G=\text{const}+RT\ln \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n}$$

Величину const определяют для стандартных условий, придавая летучестям стандартные значения

$$f_A=f_B=f_C=f_D=1; \quad \text{так как при этом } \ln 1=0, \quad \text{то в стандартных условиях } \Delta G=\text{const}=\Delta G^0$$

$$\text{и } \Delta G=\Delta G^0+RT\ln \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n}$$

Если взять условия, соответствующие равновесным, то для условия равновесия $\Delta G=0$ и $\Delta G^0=-RT\ln \frac{f_{(\text{равн})C}^k f_{(\text{равн})D}^l}{f_{(\text{равн})A}^m f_{(\text{равн})B}^n}$

В этом уравнении под знаком логарифма стоит постоянная при данной температуре величина, которую обычно обозначают K_f и называют термодинамической константой равновесия, т.е.

$$K_f = \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n}$$

Термодинамическая константа равновесия – безразмерная величина.

Термодинамическая стандартная константа равновесия связана с K_p следующим соотношением:

$$K_{p(\text{Н/м}^2)} = K_{p(\text{атм})} * (1,0133 * 10^5)^{\Delta n}$$

$$K_{p(\text{атм})} = \frac{K_{p(\text{Н/м}^2)}}{(1,0133 * 10^5)^{\Delta n}}$$

(так как термодинамическая константа определена при условии $p=1 \text{ атм}$).

$$\text{Имеем } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n} \text{ и } \Delta G^0 = - RT \ln \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n}$$

$$\text{то } \Delta G = -RT \ln K_f + RT \ln \frac{f_C^k f_D^l}{f_A^m f_B^n}$$

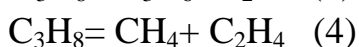
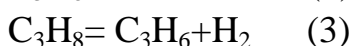
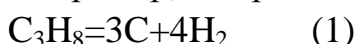
или его можно еще записать в упрощенной форме

$$\Delta G = -RT \ln K_f + RT \Delta \ln f_i^{n_i}$$

Два последних уравнения называются уравнениями изотермы химической реакции (или уравнениями Вант - Гоффа). Второй член в этих уравнениях может быть больше или меньше первого. Это значит, что при смешении всех реагентов данной реакции, реакция может быть направлена или в сторону образования конечных (по уравнению реакции) продуктов ($\Delta G < 0$) или в сторону образования исходных веществ ($\Delta G > 0$).

Величина константы равновесия служит мерой устойчивости системы. Чем больше K , тем меньше величина ΔG^0 (больше отрицательная величина) и тем меньше работоспособность системы. Более, пожалуй, правильно говорить не об устойчивости, а о термодинамической вероятности реакции.

Например, для реакций при 800°К



Константы равновесия первых двух реакций почти на 7 порядков больше последних. Однако на практике идут только последние две.

Или, например, для парафиновых углеводородов при 298°K реакция распада на элементы:



идет с уменьшением энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$ для $n \geq 7$ и, если бы эта реакция шла с достаточной скоростью, то ряд парафиновых углеводородов в природе кончался бы гексаном.

Так как у нас есть различные выражения для химических потенциалов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i,$$

то выразим термодинамическую константу равновесия для соответствующих величин μ (если провести предыдущие рассуждения пользуясь уже этими выражениями для μ), то получим

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \text{ - для идеальных газов}$$

$$K_p = K_X P^{\Delta n} \text{ - для идеальных газов, где}$$

$$K_C = \frac{C_C^k C_D^l}{C_A^m C_B^n} \text{ - выражена в концентрациях}$$

$$K_X = \frac{X_C^k X_D^l}{X_A^m X_B^n} \text{ - выражена в мольных долях,}$$

а $\Delta n = k + l - m - n$ - есть изменение числа молей в химической реакции. Так как $f_i = \gamma_i p_i$, то для реальных газов

$$K_f = \frac{\gamma_C^k P_C^k \gamma_D^l P_D^l}{\gamma_A^m P_A^m \gamma_B^n P_B^n} \text{ или } K_f = K_\gamma K_p, \text{ где}$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_C^k \gamma_D^l}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \text{ или для } K_C \text{ и } K_N$$

$$K_f = K_\gamma K_C (RT)^{\Delta n}$$

$$K_f = K_\gamma K_X P^{\Delta n}$$

5.2 Расчет константы равновесия

Посмотрим, как вычисляется состав равновесной смеси, что является очень важным для технологических расчетов, так как это позволяет определить степень превращения исходных веществ в конечные продукты.

Вследствие малой величины констант равновесия некоторых реакций, процессы на них основанные, оказываются неосуществимыми. Правда, в некоторых случаях и для малых констант равновесия можно добрать условия реакции – температуру, давление и соотношение реагентов – при

которых все-таки можно получить необходимый выход продуктов. Рассмотрим пример:

Пример расчета константы равновесия:

при 823°K и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Н/м² степень диссоциации фосгена на окись углерода и хлор равна $\alpha = 77\%$. Определить значения K_p и K_C .

Реакция $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}, \text{ где } p_{\text{CO}} = p X_{\text{CO}}; p_{\text{Cl}_2} = p X_{\text{Cl}_2}; p_{\text{COCl}_2} = p X_{\text{COCl}_2}$$

Из 1 кмоль COCl_2 образуется α кмоль CO и Cl_2 , останется COCl_2 $(1-\alpha)$ кмоль.

Всего в равновесной смеси

$$\sum n = \alpha + \alpha + (1-\alpha) = (1+\alpha) \text{ кмоль}$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = p \frac{\alpha}{1+\alpha}; p_{\text{COCl}_2} = p \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{p^2 \alpha^2 (1+\alpha)}{(1+\alpha)^2 p (1-\alpha)} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$K_p = 1,0133 \cdot 10^5 \frac{0,77^2}{1-0,77^2} = 1,48 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \text{ (1,4 атм)}$$

$$K_C = K_p (RT)^{-\Delta n} = 1,48 \cdot 10^5 (8,31 \cdot 10^3 \cdot 823)^{-1} = 0,02165 \text{ кмоль/м}^3$$

Рассмотрим также в качестве примера реакцию:

$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$ (г) при температуре $T^\circ\text{K}$ и давлении $p_{\text{атм}}$

$$2(1-\beta) \quad 1-\beta \quad \beta$$

Условимся называть степенью диссоциации α - долю каждой молекулы распавшегося вещества, степенью превращения β - долю каждого моля исходного вещества, превратившегося в конечное, и выходом X - число молей исходного вещества, превратившегося в конечное.

Пусть мы вводим в реакцию стехиометрические количества H_2 и CO . Если из каждого моля H_2 вступает в реакцию 2β -молей H_2 , то соответственно уравнению реакции из каждого моля CO в реакцию вступает β -молей CO и получается β -молей метилового спирта CH_3OH .

При равновесии остается $\text{H}_2 - 2(1-\beta)$ молей; $\text{CO} - (1-\beta)$ молей;

$$\text{При равновесии } \sum n_i = n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2(1-\beta) + 1-\beta + \beta = 3-2\beta$$

$$\Delta n = 1-1-2 = -2, \text{ где}$$

Δn - изменение числа молей в реакции.

$$\text{Из уравнения } K_p = K_X p^{\Delta n} \text{ или } K_p = \frac{X_C^k X_D^l}{X_A^m X_B^n} p^{\Delta n}, \text{ так как } X_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

$$\text{то } K_p = \frac{X_C^k X_D^l}{X_A^m X_B^n} \left(\frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} \quad [1]$$

или подставляя вместо Δn соответствующее выражение

$$K_p = \frac{\beta}{[2(1-\beta)]^2 (1-\beta)} \left(\frac{p}{3-2\beta} \right)^{-2} = \frac{\beta(3-2\beta)^2}{[2(1-\beta)]^2 (1-\beta) p^2} \quad [2]$$

Теперь, наоборот, в реакцию введем газообразный CH_3OH , и он у нас будет разлагаться. При равновесии

$n_{\text{H}_2} = 2\alpha$; $n_{\text{CO}} = \alpha$; $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1-\alpha$, так как система приходит к тому же равновесию, что и в первом случае, то

$$n_{\text{H}_2} = 2(1-\beta) = 2\alpha; \quad n_{\text{CO}} = 1-\beta = \alpha; \quad n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \beta = 1-\alpha.$$

Отсюда видно, что во всех случаях $\alpha = 1-\beta$

Подставив вместо β в уравнение [2] $\beta = 1-\alpha$, получим

$$K_p = \frac{(1-\alpha)[3-2(1-\alpha)]^2}{(2\alpha)^2 \alpha p^2} = \frac{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}{4\alpha^3 p^2}$$

Этот же результат получится, если в уравнение [1] подставлять вместо n – выражение через α . $\sum n = 1+2\alpha$, т.е.

$$K_p = \frac{1-\alpha}{(2\alpha)^2 \alpha} \left(\frac{p}{1+2\alpha} \right)^{-2} = \frac{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}{4\alpha^3 p^2}$$

Это говорит о том, что при написании константы равновесия направление реакции безразлично.

В общем случае в реакции могут участвовать не стехиометрические количества реагентов, а любые. Например, a -моль H_2 и b -моль CO .

Если $a < b$, то $r = \frac{b}{a}$; то расчет удобно вести на 1 моль водорода (1 моль H_2 и r -молей CO), если $a > b$, то $r = \frac{a}{b}$ и расчет удобнее вести на 1 моль CO (1 моль CO и r -молей H_2).

Тогда выход реакции X выражается в молях метанола на 1 моль водорода (или для второго случая) на 1 моль CO .

Так как по стехиометрическому уравнению на 1 моль CH_3OH требуется 2 моля H_2 , то на X молей CH_3OH потребуется $2X$ молей H_2 . При равновесии будет

$$n_{\text{H}_2} = 1-2x; \quad n_{\text{CO}} = r-x; \quad n_{\text{CH}_3\text{OH}} = x$$

$$\sum n_i = 1-2x+r-x+x = 1+r-2x$$

Подставляя теперь эти величины в уравнение для K_p , получим

$$K_p = \frac{x(1+r-2x)^2}{(1-2x)^2(r-x)p^2}$$

Это уравнение легко сводится к предыдущему. На основе этого уравнения при известных значениях константы равновесия удобно подбирать условия проведения технологического процесса.

Например, пусть известны K_f при разных температурах

Т°К	300	600	1000
K_f	$2,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$

Хотя K_f падает с увеличением температуры, но как показывает опыт, при низких температурах равновесие наступает достаточно быстро лишь при температуре $\approx 600^\circ\text{K}$.

Превышение этой температуры, конечно, смысла не имеет. При давлении до 50 атм. $K_f \approx K_p$, так что при $p \approx 1$ $K_p = 1,4 \cdot 10^{-4}$.

По виду уравнения для K_p можно заключить, что при $K \approx 10^{-4}$ и $p \approx 1$ (так как $r > 1$, а $x < 1$) выход реакции $x \ll 1$ и подавно $\ll r$. В этом случае

$$K_p = \frac{x(1+r)^2}{rp^2} \quad x = \frac{K_p r}{(1+r)^2} p^2$$

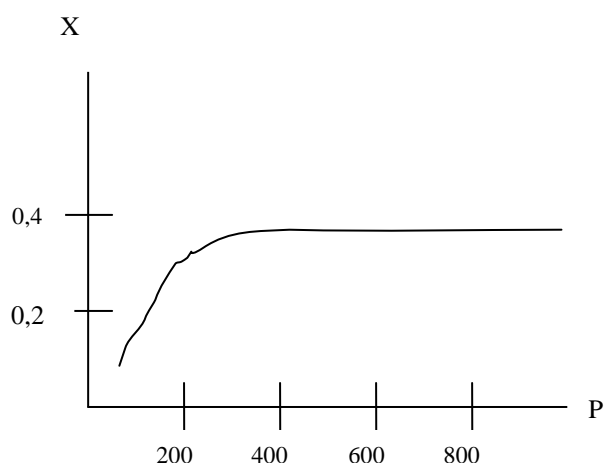
Из этого уравнения видно, что при невысоких давлениях выход приблизительно пропорционален квадрату давления, т.е. с давлением сильно растет.

Согласно этому уравнению оптимальное давление при заданном выходе и при $r \gg 1$ не зависит, а при r соизмеримом с 1 зависит от соотношения $\frac{1+r}{r}$. На практике реакционную смесь CO и H₂ получают по реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. Так что $r \approx 1$.

Найдем зависимость между выходом реакции и требуемым давлением при $r=1$ и $K_p = 1,4 \cdot 10^{-4}$ по формуле $p = \sqrt{\frac{x(1+r)^2}{rK_p}}$

Составим таблицу и график

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45
p	63,5	112,8	194	415	842



Из графика видно, что давление выше 200 атм. увеличивать нецелесообразно, так как выход растет очень мало. На практике синтез метанола ведут при 600°K и давлении 150 атм.

В технологии во многих случаях может играть большую роль соотношение $\frac{1+r}{r}$, так как иногда, вследствие дефицитности одного из компонентов, желательно наиболее полно его использовать. Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2(\text{г}) = 2\text{HJ}(\text{г})$ более дефицитным является J_2 , а H_2 – берут в избытке; для этой реакции $K_p = \frac{4x^2}{(r-x)(1-x)}$.

При 600°K $K_p = 72$ и $r = x + \frac{x^2}{18(1-x)}$, а зависимость r от x

x	0,2	0,6	0,8	0,85	0,9	0,95	0,99
r	0,203	0,650	0,978	1,12	1,35	1,96	6,44

Отсюда видно, что брать избыток более

Вычисления, которые мы провели, пригодны только для малых давлений. При высоких давлениях уравнения для K_p будет нельзя применять (так как они пригодны лишь для идеальных газов). В этом случае надо применять константу равновесия для летучести

$$K_f = K_\gamma K_p$$

Способ вычисления K_γ и K_p рассмотрим на примере той же реакции синтеза метанола. Для этой реакции:

$$\gamma_{\text{CO}} = 1,07; \quad \gamma_{\text{H}_2} = 1,05 \quad \text{и} \quad \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,65$$

$$\text{Тогда } K_\gamma = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2} = \frac{0,65}{1,07 \cdot 1,05^2} = 0,55$$

Так как при 600°K $K_f = 1,4 \cdot 10^{-4}$, то

$$K_p = \frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{0,55} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

Если в исходной смеси содержится, как мы говорили, поровну H_2 и CO , то так как $r=1$

$$K_p = \frac{x(1+1-2x)^2}{(1-2x)^2(1-x)p^2} = \frac{x \cdot 2^2(1-x)^2}{(1-2x)^2(1-x)p^2}$$

$$K_p = \frac{4x(1-x)}{(1-2x)^2 p^2}$$

$$\text{Откуда для давления } 150 \text{ атм. } 2,5 \cdot 10^{-4} = \frac{4x(1-x)}{(1-2x)^2 \cdot 150^2} \quad x = 0,305$$

Вычисление без поправки на реальное состояние газа дает $x = 0,255$. Т.е. истинный выход превышает вычисленный в предположении об идеальном состоянии газов \approx на 20%.

5.3 Гетерогенные равновесия

Гетерогенным называется равновесие между веществами в различных агрегатных состояниях. Такие равновесия могут быть как в системах без химического превращения (например, кристаллы – насыщенный пар; жидкость – насыщенный пар и др.) так и в системах с химическим превращением (например, диссоциация кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$; реакции между кристаллическими и газообразными веществами и др.).

Вещества в кристаллическом и жидком состояниях далее будем называть конденсированными. Существенной особенностью гетерогенных равновесий является то, что объем конденсированных веществ исчезающе мал по сравнению с объемом равновесного пара или газа. Например, при комнатной температуре объем 1 моля бензола в жидком состоянии будет $\sim 90 \text{ см}^3$, а в газообразном – $\sim 25000 \text{ см}^3$!!

Поэтому при реакциях конденсированных веществ и газов в расчет изменения числа молей берут только газообразные реагенты.

Химический потенциал какого-либо вещества, находящегося в равновесии в различных агрегатных состояниях, во всех этих состояниях будет один и тот же.

Действительно, так как при равновесии, например,

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{(\bar{a})} - \mu_i^{(\bar{e})} = 0 \quad \text{и} \quad \mu_i^{(\bar{a})} = \mu_i^{(\bar{e})}$$

Если мы будем сжимать или расширять при постоянной температуре газ, находящийся в равновесии с конденсированным веществом, то мы будем уменьшать (за счет конденсации) или увеличивать (за счет испарения) количество пара, но не сможем изменить его давление. Давление насыщенного пара зависит только от температуры. То же самое относится к системе насыщенный раствор-осадок.

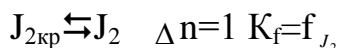
Напишем:

$$\mu_i^{(\bar{a})} = \mu_i^0 + RT \ln f_i^{(\bar{a})}$$

$$\mu_i^{(\bar{e})} = \mu_i^0 + RT \ln f_i^{(\bar{e})}$$

Здесь $f_i^{(\bar{a})}$ - может принимать любые значения, а $f_i^{(\bar{e})}$ - только одно.

Действительно, если, например, равновесный газ находится в стандартном состоянии, то $\mu_i^{(\bar{a})} = \mu_i^{(\bar{e})} = \mu_i^0$, но это возможно только при $f_i^{(\bar{e})} = 1$. Т.е. при данной температуре значение летучести конденсированного вещества равно 1. Для общности принимают, что при всех температурах $f_i^{(\bar{e})} = 1$. Это согласуется с тем, что при подсчете изменения числа молей не учитывают вещества в конденсированном состоянии. Например, для реакций:



5.4 Зависимость константы равновесия от температуры и давления

Теперь попытаемся определить зависимость константы равновесия от температуры.

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца для химических превращений в стандартных условиях:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \frac{d}{dT} (\Delta G^\circ)$$

Сделаем перестановки:

$$T \frac{d}{dT} (\Delta G^\circ) - \Delta G^\circ = -\Delta H^\circ, \text{ умножим обе части на } \frac{1}{T^2};$$

$$\frac{T \frac{d}{dT} (\Delta G^\circ) - \Delta G^\circ}{T^2} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Левая часть представляет собой производную по температуре от $\frac{\Delta G^\circ}{T}$, т.е. $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)$.

Следовательно, $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$, но т.к. $\Delta G^\circ = -RT \ln K_f$ получаем

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}.$$

При малых давлениях $K_f = K_p$. Это уравнение выведено Гиббсом и введено в употребление Вант-Гоффом. Оно носит название изобары химической реакции, так как выражает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении.

Другой вывод уравнения изобары и изохоры.

Уравнение изотермы:

$\Delta G = RT \ln \check{I}_p - RT \ln K_p$, откуда принимая \check{I}_p в начальный момент величиной постоянной

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = R \ln \check{I}_p - R \ln K_p - RT \left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p, \text{ но}$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p, \text{ подставляя в}$$

$$RT \ln \check{I}_p - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \check{I}_p - RT \ln K_p - RT^2 \left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p,$$

$$\text{откуда} \left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ или в стандартных условиях} \left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Из уравнения для ΔF $K_c = K_p (RT)^{\Delta n}$ получим уравнение изохоры:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}.$$

Чтобы получить уравнение зависимости константы равновесия от давления, используем соотношение:

$$K_p = K_x p^{\Delta n}, \text{ откуда}$$

$$K_x = K_p p^{-\Delta n}, \text{ прологарифмируем}$$

$\ln K_x = \ln K_p - \Delta n \ln p$, а затем продифференцируем по давлению. Так как K_p

не зависит от давления, то $\frac{d \ln K_p}{dp} = 0$. Тогда получаем $\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\Delta n}{p}$ или так

как $p\Delta V = \Delta nRT$,

$$\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} - \text{уравнение Планка-Ван-Лаара.}$$

Выведенные нами уравнения изобары, изохоры, изотермы и Планка-Ван-Лаара позволяют количественно рассчитать величину K_p, K_c, K_x , а также качественно судить о направлении химической реакции.

Проанализируем эти уравнения:

Из уравнения, например, изобары (или изохоры)

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \text{ следует, что:}$$

1) если $\Delta H^\circ > 0$, то $\frac{d \ln K_p}{dt} > 0$ и, следовательно, с ростом температуры K_p увеличивается и равновесие смещается в сторону образования конечных продуктов;

2) если $\Delta H^\circ < 0$, то $\frac{d \ln K_p}{dt} < 0$ и, следовательно, с ростом температуры равновесие смещается в сторону исходных веществ;

3) если $\Delta H^\circ = 0$, то $\frac{d \ln K_p}{dt} = 0$; в этом случае температура не влияет на сдвиг химического равновесия.

Влияние давления определяется уравнением Планка-Ван-Лаара

$$\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT};$$

1) при $\Delta V > 0$; $\frac{d \ln K_x}{dp} < 0$; увеличение давления приводит к уменьшению K_x , т.е. смещает равновесие в сторону исходных веществ.

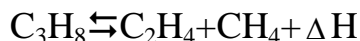
2) при $\Delta V < 0$; $\frac{d \ln K_x}{dp} > 0$ и увеличение давления приводит к увеличению K_x , т.е. смещает равновесие в сторону конечных продуктов.

3) при $\Delta V = 0$; $\frac{d \ln K_x}{dp} = 0$ и на химическое равновесие давление не влияет.

Качественно влияние различных параметров на сдвиг химического равновесия может быть определено с помощью принципа подвижного равновесия Ле-Шателье и Брауна (1885 г.).

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Рассмотрим в качестве примера часто встречающуюся в технологии реакцию пиролиза:



В соответствии с принципом Ле-Шателье и Брауна повышение температуры (так как реакция эндотермична) будет приводить к сдвигу равновесия вправо, т.е. будет увеличивать выход конечных продуктов, а увеличение давления (так как реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ) будет сдвигать равновесие влево, т.е. будет уменьшать выход конечных продуктов.

Теперь рассмотрим эту же реакцию с точки зрения проведенного выше анализа уравнений изобары и Планка-Ван-Лаара.

Так как $\Delta H > 0$, то, как уже указывалось, повышение температуры будет смещать равновесие вправо.

А так как $\Delta V > 0$, то увеличение давления будет приводить к сдвигу равновесия влево.

И качественный метод, и количественный расчет приводят к одному и тому же выводу – для увеличения выхода продукта необходимо повышать температуру (тем более что при этом увеличивается скорость реакции) и уменьшать давление.

5.5 Интегрирование уравнения изобары. Метод Темкина-Шварцмана.

Так как нам необходимо иметь уравнения пригодные для непосредственных расчетов, то получим их в интегрированном виде. Интегрируя уравнение изобары в предположении, что ΔH° - не зависит от температуры, получим:

$$\ln K_f = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + const'$$

$$\ln K_f = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + const'$$

Подставим теперь $\Delta G^\circ = -RT \ln K_f$ в уравнение $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, получим:

$$\ln K_f = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Сравнивая уравнения, видим, что $const = \frac{\Delta S^\circ}{R}$

Эти уравнения не учитывают зависимость ΔH от T . Если учесть эту зависимость по закону Кирхгоффа $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT$, то получим,

подставив, $\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p(T) dT$ в уравнение $\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,3RT} + \int_0^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{2,3RT^2} + \frac{const}{2,3R}$$

Зная, что $\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \dots$,

получим

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,3RT} + \int_0^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \dots) dT}{2,3RT^2} + const$$

или

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,3RT} + \int \frac{\Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \dots}{2,3RT^2} dT + const'$$

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,3RT} + \int \left(\frac{\Delta a}{2,3RT} + \frac{\Delta b}{2 \cdot 2,3R} + \dots \right) dT + const'$$

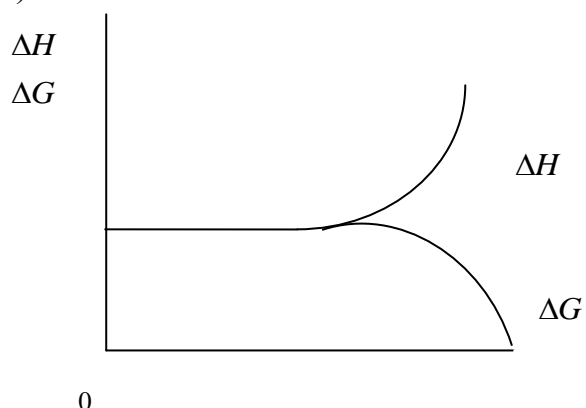
Окончательно,

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta a \lg T}{2,3R} + \frac{\Delta bT}{2 \cdot 2,3R} + \dots + J$$

$J = const'$ - химическая постоянная реакции

Если известен тепловой эффект реакции ΔH_0° и величины $\Delta a, \Delta b, \dots$, то по найденной при какой-либо температуре экспериментально константе равновесия можно определить химическую постоянную, а затем уже пользоваться уравнением для вычисления K_f при любых температурах. Теоретически химическая постоянная J на основании 1 и 2 начала термодинамики вычислена быть не может. Для ее вычисления применяют так называемый тепловой закон Нернста, согласно которому вблизи абсолютного нуля производные $\frac{d\Delta H}{dT}$ и $\frac{d\Delta G}{dT}$ для конденсированных систем становятся равными нулю (из экспериментальных данных видно, что при приближении к абсолютному нулю $\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{d\Delta G}{dT} = 0$, т.е. $\Delta C_p \rightarrow 0$ и $\Delta S \rightarrow 0$, но так как энтропии или теплоемкости конечных и исходных реагентов не могут во всех случаях компенсировать друг друга, то, следовательно, C_p и S всех кри-

сталлических веществ при абсолютном нуле равны нулю – постулат Планка).



Химическая постоянная для реакций между кристаллическими веществами будет равна тоже нулю.

$$(\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T \int_0^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T^2} + constT \text{ при } T \text{ близком к } 0$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ \text{ и } (-T \int_0^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T^2} + constT = 0$$

это уравнение сократим на T , и так как C_p при $T \rightarrow 0$ тоже равны нулю, то и $const$ обращается в ноль. Это будет справедливо и для любых температур, так как T бралось не ноль, а близко к нулю.

На основе описанного выше метода Нернст предложил приближенное уравнение для вычисления константы равновесия:

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \Delta n \cdot 1,75 \cdot \lg T + \Delta i$$

Δn - изменение числа молей

$$\Delta i = \sum i$$

i - условные индивидуальные химические константы (для водорода и одноатомных газов $i=1,5$; для всех остальных газов $i=3$). Уравнение пригодно для приблизительной оценки порядка величины K_p , если нет данных для точного вычисления.

$$\text{Уравнение } \lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{-2,3RT} + \frac{\Delta a \lg T}{2,3R} + \frac{\Delta b T}{4 \cdot 2,3} + \dots + J$$

Сложно использовать, так как во многих случаях J – химическая постоянная реакции – неизвестна. Приближенное же уравнение Нернста может давать при вычислении K_p ошибку в несколько порядков.

Для точного вычисления константы равновесия служит так называемый “энтропийный” метод вычисления с помощью стандартных таблиц.

Расчетное уравнение можно получить, учтя зависимость ΔH и ΔS от температуры в уравнении:

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

по уравнению Кирхгофа $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT$,

$$\text{а } \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T}$$

Откуда $\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T}$ или

$$-RT \ln K_f = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T}$$

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R} - \frac{\int_{298}^T \Delta C_p(T) dT}{2,3RT} + \frac{\int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T}}{2,3R}$$

В некоторых случаях температурные поправки можно опустить и пользоваться формулой:

$$\lg K_f = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R}$$

В справочнике физико-химических величин вы найдете формулу, где $\lg K_f$ выражен через изобарно-изотермический потенциал:

$$\lg K_f = -\frac{1}{2,3R} \left[\frac{\Delta(G^\circ - H_0^\circ)}{T} + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right]$$

Это фактически та же формула, где только ΔS° выражена через ΔG° , т.е. $\Delta S^\circ = -\frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T}$.

Оба этих уравнения позволяют находить K_f (или K_p) при какой-либо определенной температуре. Зная же K_f при какой-либо температуре

можно по уравнению $\lg K_f = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta a \lg T}{2,3R} + \dots + J$ получить значение J , а

затем уже пользоваться этим уравнением для нахождения значений K_f при всех температурах.

Для облегчения нахождения точных значений $\lg K_f$ применяются таблицы Темкина-Шварцмана. Эти таблицы облегчают нахождение поправочных интегралов. Так как

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left(\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) \text{ и}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - J$$

Метод Темкина-Шварцмана предложен для вычисления ΔG_T° по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T[\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}]$$

Но так как $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$, то найдя ΔG_T° легко найти $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$.

Покажем, что представляют коэффициенты M_0, M_1, M_2, M_{-2} .

Пусть $\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$

Обозначим:

$$\begin{aligned} J &= \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T} = \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT - \\ &- T \int_{298}^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT}{T} = \\ &= \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \dots \\ &- T \left[\Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) + \dots \right] \end{aligned}$$

Если вынести $(-T)$ за скобку, то получим:

$$\Delta a \left[\ln \frac{T}{298} - \frac{T - 298}{T} \right] + \Delta b \left[T - 298 - \frac{T^2 - 298^2}{2T} \right] - \Delta c \left[\frac{T^2 - 298^2}{2} - \frac{T^3 - 298^3}{3T} \right] + \dots \Gamma$$

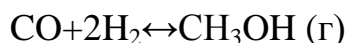
де $\left[\ln \frac{T}{298} - \frac{T - 298}{T} \right] = M_0$

$$\left[T - 298 - \frac{T^2 - 298^2}{2T} \right] = M_1$$

$$\left[\frac{T^2 - 298^2}{2} - \frac{T^3 - 298^3}{3T} \right] = M_2$$

В таблицах Темкина Шварцмана и приводятся значения M_0, M_1 и т.д.

Рассчитаем, например, K_f при $T=600^\circ\text{K}$ для той же самой реакции



	CO	2H ₂	CH ₃ OH
$\Delta_f H_{298}^\circ$ кДж/моль (образов.)	-110,53	0	-201,00
$\Delta_f S_{298}^\circ$ Дж/град·моль	197,55	130,52	239,76

для реакции $\Delta_f H_{298}^\circ = -201 + 110,53 = -90,47$ кДж/моль

$$\Delta_f S_{298}^\circ = 239,76 - 197,55 - 2 \cdot 130,52 = -218,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Зависимость $\tilde{N}_p = f(T)$

$$C_p^{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,46 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$C_p^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,50 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$C_p^{CH_3OH} = 15,28 + 105,20 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta a = 15,28 - 28,41 - 54,56 = -67,69 \quad M_0 = 0,1962$$

$$\Delta b = (105,20 - 4,10 - 6,52) \cdot 10^{-3} = 94,58 \cdot 10^{-3} \quad M_1 = 0,0759 \cdot 10^3$$

$$\Delta c = -31,04 \cdot 10^{-6} \quad M_2 = 0,0303 \cdot 10^6$$

$$\Delta c' = (0 + 0,46 - 1,0) \cdot 10^5 = -0,54 \cdot 10^5 \quad M_{-2} = 0,1423 \cdot 10^{-5}$$

$$J = -600(-67,69 \cdot 0,1962 + 94,58 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0759 \cdot 10^3 - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0303 \cdot 10^6 - 0,54 \cdot 10^5 \cdot 0,1423 \cdot 10^{-5}) = 4271,7 \text{ Дж} / \text{моль}$$

$$\ln K_f = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,58T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,58} - \frac{J}{4,58T} = \frac{90470}{8,31 \cdot 600} - \frac{218,83}{8,31} - \frac{4271,7}{8,31 \cdot 600} = -9,0447 \quad \text{и}$$

$$K_f = 1,18 \cdot 10^{-4}$$

Следует учесть, что таблицы Темкина-Шварцмана в том виде, в котором они представлены в справочнике, приведены для нахождения величины:

$$\Delta G_D^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2)$$

Мы же использовали сразу это уравнение для нахождения K_f .

VI. Химическая кинетика

6.1 Основные понятия. Молекулярность и порядок реакции.

Кинетика – учение о скоростях химических реакций (химическая кинетика) и о скоростях фазовых гетерогенных превращений (кинетика гетерогенных процессов).

Скорость реакций зависит от многих факторов (природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, катализаторов). Задача химической кинетики – выяснение влияния этих факторов.

Ранее пытались, в основном, найти уравнения, выражающие скорость реакции в зависимости от разных физических параметров. Это направление обычно называют формальной кинетикой.

В настоящее время развитие химической кинетики идет в основном по пути углубления знаний о природе и механизме взаимодействия в той или иной реакции.

В зависимости от того, в одной или нескольких фазах находятся реагирующие вещества, различают кинетику гомогенных и гетерогенных реакций.

Скорость химической реакции – это количество вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема или по другому – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. В принципе безразлично, концентрацию какого из реагирующих веществ рассматривать (используемых или получаемых).

В настоящее время более правильной является первая формулировка: скорость реакции определяется количеством вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени.

Различают среднюю скорость (когда берут отношение изменения концентрации к промежутку времени):

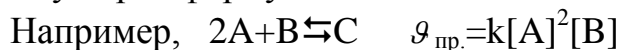
$$\bar{g} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

и истинную скорость (когда изменение концентрации относится к бесконечно малому промежутку времени):

$$g = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Скорость реакции – всегда величина положительная, поэтому, если берут изменение концентрации исходного вещества, (которая со временем уменьшается), то перед знаком производной ставят знак “ - “.

Согласно закону действующих масс скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени в простейших случаях равной коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции.



Как мы уже указывали, этот закон не всегда выполняется, и применим только для идеальных газов и сильно разбавленных растворов.

Коэффициент пропорциональности “к” называется константой скорости реакции и численно равен скорости реакции в условиях, когда концентрации реагирующих веществ равны.

Реакции в химической кинетике обычно классифицируют по молекулярности и по порядку реакции.

Молекулярность – число молекул одновременно участвующих в реакции. В зависимости от этого различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Теоретически могут существовать и более высокомолекулярные реакции, но практически даже тримолекулярные реакции встречаются чрезвычайно редко. Дело в том, что вероятность одновременного столкновения 3-х и более молекул чрезвычайно мала. В тех же случаях, когда в реакции указывается более 2-х исходных веществ, то это чаще всего просто говорит о том, что реакция проходит в несколько стадий.

К одномолекулярным – относятся реакции разложения (диссоциации), изомеризации, т.е. $\text{A} \rightarrow \text{C}$. Например, $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}$. Скорость реакции выражается следующим кинетическим уравнением: $-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$.

К двух (или би-) – молекулярным относятся реакции типа:



Для таких реакций скорость реакции будет выражаться следующим кинетическим уравнением: $-\frac{dc}{d\tau} = kc_Ac_B$ или $-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2$

Порядок реакции – равен сумме показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции. В зависимости от этого реакции бывают нулевого, первого, второго, третьего (не выше) и дробного порядков.

Порядок реакции совпадает с молекулярностью только для самых простых реакций, протекающих в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением. Чаще же порядок и молекулярность не совпадают.

Это объясняется, во-первых, тем, что многие реакции идут по стадиям; во-вторых, в некоторых случаях количество одного из веществ берется в таком большом избытке, что концентрация его практически остается постоянной, и скорость реакции будет зависеть только от концентрации других веществ, участвующих в реакции.

Реакции нулевого порядка – наблюдаются в гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода реагирующего вещества во много раз больше скорости химического взаимодействия и тогда скорость реакции остается постоянной во времени.

Реакции дробных порядков – наблюдаются тогда, когда реакция одновременно протекает по нескольким путям, мало отличающимся по скоростям, а также в тех случаях, когда в реакции участвуют атомы вещества наряду с молекулами этого же вещества.

Например, реакция превращения ортоводорода в параводород:



Сюда же относятся некоторые реакции радиоактивного распада. Рассмотрим более подробно простые гомогенные реакции.

Для реакций нулевого порядка:

$$c^0 = 1; \quad -\frac{dc}{d\tau} = k; \quad -dc = kd\tau; \quad -c = k\tau + const; \quad const = -c_0; \quad k\tau = c_0 - c;$$

$$k_0 = \frac{c_0 - c}{\tau} \quad \text{или} \quad k_0 = \frac{1}{\tau}(c_0 - c)$$

$$\text{Если нужно найти } c, \text{ то } c = c_0 - k\tau \text{ или } \frac{dx}{d\tau} = k; \quad dx = kd\tau; \quad x = k\tau + const;$$

$$\tau = 0; \quad const = x = 0; \quad k = \frac{x}{\tau}$$

Реакции I порядка: A → C

$$V = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \quad \text{или} \quad -\frac{dc_A}{c_A} = kd\tau$$

$$-\ln c = k\tau + const \quad \text{при } \tau = 0 \quad const = -\ln c_0$$

$$-\ln c = k\tau - \ln c_0 \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

Для практических целей важно иногда выражать скорость по убыли вещества. Пусть имеется a молей вещества, в момент времени τ прореагировало x молей, осталось $a-x$ молей.

$$c = \frac{a-x}{V} \quad \frac{dc}{d\tau} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} = -kc \quad \frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} = k \frac{a-x}{V} \quad \text{при } \tau=0 \text{ и } x=0$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x) \quad -\ln(a-x) = k\tau + const \quad const = -\ln a$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$

Реакции II порядка: 1) $2A \rightarrow C$ или 2) $A+B \rightarrow C$

$V = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2$ для первого случая или когда концентрации равны

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2$$

$$-\frac{dc}{c^2} = kd\tau \quad \frac{1}{c} = k\tau + const \quad \text{при } \tau=0 \text{ и } c=c_0$$

$$const = \frac{1}{c_0} \quad k = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c}{cc_0}$$

Уравнение для случая, когда концентрации веществ неодинаковы, будет несколько другим.

Пусть в начальный момент имеется a - молей вещества А, b - молей вещества В, V - объем системы. К моменту времени τ прореагировало x молей. Тогда на этот момент осталось $(a-x)$ и $(b-x)$ молей веществ А и В.

$$\text{Их концентрации: } c_A = \frac{a-x}{V}, \quad c_B = \frac{b-x}{V}$$

$$\text{Скорость реакции в этом случае: } -\frac{dc}{d\tau} = k \left(\frac{a-x}{V} \right) \left(\frac{b-x}{V} \right).$$

Так как для системы, состоящей из двух веществ, скорость изменения концентрации одного вещества будет равна этой величине для другого, т.е.

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{dc}{d\tau}, \quad \text{то } \frac{dc}{d\tau} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau}$$

$$\text{Тогда } \frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau} = k \left(\frac{a-x}{V} \right) \left(\frac{b-x}{V} \right) \quad \text{или} \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{V} (a-x)(b-x)$$

так как $\frac{k}{V} = const = k'$, то $\frac{dx}{d\tau} = k'(a-x)(b-x)$, разделим переменные

$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k' d\tau$, представим это выражение

$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$, тогда после интегрирования получим:

$$k' \tau = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + const \text{ при } \tau = 0 \text{ и } x = 0$$

(так как $\int \frac{dx}{b-x} = -\ln(b-x)$, $a - \int \frac{dx}{a-x} = \ln(a-x)$)

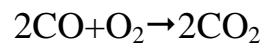
$$const = \frac{1}{a-b} (\ln b - \ln a) \text{ и } k' = \frac{1}{\tau} \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

если начальные концентрации были равны $\frac{dx}{d\tau} = k'(a-x)^2$

$$k' = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$$

Реакции III порядка:

Встречаются очень редко. Примеры: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$



$V = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2c_3$, если исходные концентрации равны

$$V = -\frac{dc}{d\tau} = kc^3 \quad -\frac{dc}{c^3} = kd\tau \quad \frac{1}{2c^2} = k\tau + const \text{ при } \tau = 0 \text{ и } c = c_0$$

$$const = \frac{1}{2c_0^2} \quad \frac{1}{2c^2} = k\tau + \frac{1}{2c_0^2}$$

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right)$$

Если же исходить из уравнения $\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^3$, то для убыли вещества

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

В общем случае для реакции n-го порядка (кроме I-го):

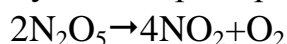
$$k_n = \frac{1}{(n-1)\tau} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right)$$

6.2 Определение порядка реакции.

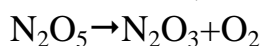
Различают общий порядок реакции и частный порядок (общий порядок равен сумме частных).

Частный порядок – определяется по изменению концентрации какого-либо одного вещества, вступающего в реакции. Общий порядок находится как сумма частных порядков.

Важность определения порядка реакции можно проиллюстрировать на следующем примере:



По уравнению реакции можно предполагать, что реакция протекает по уравнению II порядка. Однако, экспериментальные исследования показывают, что она протекает по уравнению I порядка. Последующее исследование показало, что реакция протекает в 2 стадии:



причем 1-ая стадия является гораздо более медленной и определяет общую скорость и порядок реакции. Таким образом, знание порядка реакции позволяет судить о механизме реакции.

Определение порядка реакции является очень важным. Для этого служит несколько методов:

1. Измерение концентрации одного из реагирующих веществ в разные моменты времени и подстановка экспериментальных данных в кинетические уравнения различных порядков. Искомый порядок реакции будет соответствовать тому уравнению, при подстановке в которое экспериментальных данных во всех случаях получается постоянное значение константы скорости.

При этом концентрации других веществ берутся настолько большими, что их можно ввести в константу скорости реакции.

2. Определение порядка реакции по времени полураспада, т.е. времени, в течение которого прореагировала половина взятых веществ $\tau_{\frac{1}{2}}$.

Опытным путем находят зависимость $\tau_{\frac{1}{2}}$ от начальной концентрации одного из реагентов (при этом концентрации остальных реагентов берут в таком избытке, чтобы изменением их концентрации в процессе реакции

можно было пренебречь). Если подставить значение $x = \frac{a}{2}$ во все кинетические уравнения, то получится:

$$\text{для I порядка: } k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_1} \ln 2,$$

$$\text{для II порядка: } k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x}{a(a-x)} \quad \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{a},$$

$$\text{для III порядка: } k_3 = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_3} \frac{1}{a^2},$$

т.е. для реакций I порядка $\tau_{\frac{1}{2}}$ не зависит от начальной концентрации вещества,

для второго порядка - $\tau_{\frac{1}{2}}$ обратно пропорционально начальной концентрации,

а для III порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Определение порядка реакции методом Оствальда-Нойеса:

$$n = \frac{\lg \tau'_{1/2} - \lg \tau''_{1/2}}{\lg C''_0 - \lg C'_0} + 1$$

(вместо времени полураспада можно брать время, в течение которого реагирует $\frac{1}{3}$ исходного вещества; $\frac{1}{5}$... и т.д.)

Определение порядка реакции методом Вант-Гоффа:

$$\mathcal{G}_1 = kc_1^n \quad \mathcal{G}_2 = kc_2^n \quad \frac{\mathcal{G}_1}{\mathcal{G}_2} = \frac{c_1^n}{c_2^n} \quad \lg \frac{\mathcal{G}_1}{\mathcal{G}_2} = n \lg \frac{c_1}{c_2} \quad n = \frac{\lg \frac{\mathcal{G}_1}{\mathcal{G}_2}}{\lg \frac{c_1}{c_2}}$$

$$n_i = \frac{(\lg \mathcal{G}_1 - \lg \mathcal{G}_2)}{\lg c_{0(1)} - \lg c_{0(2)}},$$

где \mathcal{G}_1 и \mathcal{G}_2 - истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям $c_{0(1)}$ и $c_{0(2)}$.

3. Графическое определение порядка реакции.

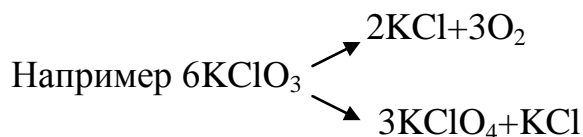
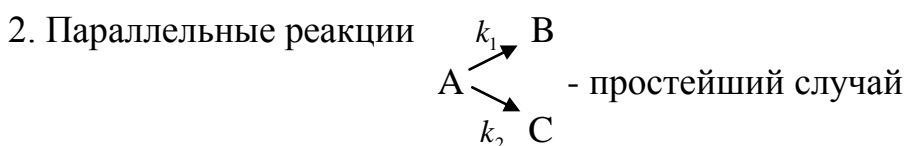
а) Находят такую функцию концентрации от времени, при подстановке в которую экспериментальных данных, получается прямая. Из кинетических уравнений ясно, что для уравнений I порядка – это будет $\lg c = f(\tau)$, т.е.

$$\frac{1}{k_1 + k_2} \frac{dx}{D-x} = d\tau - \ln(D-x) \frac{1}{k_1 + k_2} = \tau + const; \quad \tau = 0 \quad x = 0$$

$$const = -\ln D \frac{1}{k_1 + k_2}$$

$$\tau = [(\ln D - \ln(D-x))] \frac{1}{k_1 + k_2} = \ln \frac{D}{D-x} \frac{1}{k_1 + k_2}$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D}{D-x}, \quad \text{где } D = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$



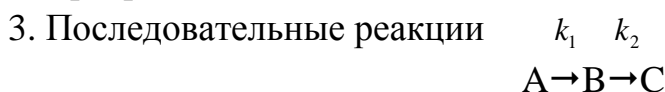
Для таких (для мономолекулярных) реакций скорость превращения исходного вещества равна сумме скоростей:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$$

или после интегрирования: $k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$, где

x_1 и x_2 - количества вещества, превратившегося соответственно в первый и во второй продукт;

x - количество прореагировавшего вещества, независимо от того, в какой продукт превратилось А.



Рассмотрим простейший случай для мономолекулярных реакций когда $k_1 > k_2$. Обозначим количество образовавшегося вещества В через “ x ”, а С – через “ y ” и примем исходную концентрацию $A=1$. Тогда для пре-

$$\text{ращения А в В} - \frac{d(1-x)}{d\tau} = k_1(1-x)$$

$$\text{После интегрирования } k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}$$

а для превращения В в С - $\frac{dy}{d\tau} = k_2(x - y)$, после интегрирования и подстановки x из уравнения:

$$y = \frac{k_2(1 - e^{-k_1\tau}) - k_1(1 - e^{-k_2\tau})}{k_2 - k_1}$$

Для последовательных реакций, если одна из ступеней отличается значительно меньшей скоростью, то общая скорость реакции определяется скоростью именно этой ступени.

Кривая $(x - y)$ - т.е. кривая образования промежуточного вещества имеет в какой-то промежуток времени τ_{\max} максимум. Это время, при котором получается максимальное количество вещества В можно определить, приравняв производную $\frac{d(x - y)}{d\tau} = 0$. Отсюда, (продифференцировав

исходное уравнение) можно получить: $\tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$, причем можно по-

казать, что наибольшее количество вещества В зависит не от абсолютных скоростей обеих реакций, а от их соотношения.

Интересно, что кривая образования конечного вещества С имеет перегиб, причем точка перегиба соответствует максимуму на кривой промежуточного вещества В. Можно показать, что в начальный период времени кривая вещества С практически совпадает с осью абсцисс, т.е. идет процесс накопления промежуточного продукта практически без образования конечного вещества. Этот период называется периодом индукции.

4. Сопряженные реакции. Это такие сложные реакции, в которых одна реакция идет только в присутствии другой. Например, реакция $6\text{HJ} + 2\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 3\text{J}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ идет только в присутствии реакции



Это явление называется химической индукцией. В этом случае компонент, участвующий в обеих реакциях, называется актором (H_2CrO_4); HJ - называется акцептором, а FeO (индуктором). Эти реакции были подробно изучены Шиловым, объясняются они образованием тех или других свободных радикалов (т.е. активных промежуточных веществ).

6.4 Зависимость скорости реакции от температуры.

Как показывает уравнение реакции $-\frac{dc}{d\tau} = KC_1 \cdot C_2 \dots$, скорость химической реакции зависит не только от концентрации, но и от константы скорости, а та в свою очередь в значительной степени зависит от температуры. Для большинства реакций скорость реакции с повышением температуры увеличивается, причем температурные коэффициенты различных реакций мало отличаются друг от друга. Это позволило сформулировать следующее правило (правило Вант-Гоффа):

При повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза –

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 2 \div 4 \quad \frac{K_{t+n \cdot 10}}{K_t} = \gamma^n \quad (\gamma = 2 \div 4)$$

С.Аррениусом было предложено более строгое уравнение:

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

Для обратимых реакций это уравнение можно вывести из уравнения изохоры:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

Подставим вместо $K = \frac{K_1}{K_2}$, т.е. отношение констант скорости прямой

обратной реакции:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

Q - можно представить как разность энергетических состояний до и после реакции, т.е. $Q = E_2 - E_1$

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

Это уравнение можно разложить на два уравнения (соответствующие прямой и обратной реакциям), т.е.

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C \quad \text{или в общем случае}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} + C$$

Это уравнение было выведено Вант-Гоффом. С.Аррениус принял

$C=0$ и $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ после интегрирования.

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + const \quad \text{или} \quad \ln K = B - \frac{A}{T},$$

где $A = \frac{E}{R}$;

E - была названа энергией активации;

A и B - константы, индивидуальные для данной реакции.

По уравнению видно, что оно дает линейную зависимость

$$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Имея опытные данные зависимости константы скорости от температуры, можно найти величину $A = tg \alpha$, а отсюда и значение энергии активации (так как $A = \frac{E}{R}$). Величину E можно найти, даже если имеется всего два значения константы скорости при двух температурах, если воспользоваться тем же уравнением, но полученным при интегрировании от T_1 до T_2 , т.е.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Указанные уравнения являются основанными на опытных данных.

При теоретических расчетах констант скорости основываются на двух основных теориях, не противоречащих друг другу и дополняющих друг друга: теории активных соударений (С.Аррениус) и теории переходного состояния (предложена в 1935 г. Эйрингом и Поляни – теории абсолютных скоростей).

Исходными посылками для теории С.Аррениуса послужили следующие факты:

1. Химическая реакция протекает со значительно меньшей скоростью, чем это соответствует теоретически возможному числу соударений.

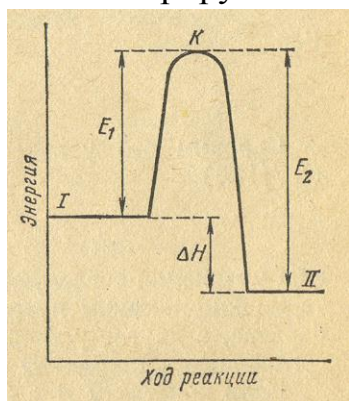
Например, при разложении HJ возможно $2 \cdot 10^{17}$ соударений, но только одно из них приводит к образованию H_2 и J_2 .

2. Для ряда реакций замечено, что при обычных температурах реагенты могут находиться в соприкосновении без взаимодействия неопределенно долгое время.

3. Число соударений пропорционально корню квадратному из температуры, а скорость реакции растет по показательному закону, т.е. значительно быстрее.

В основе теории, предложенной Аррениусом, лежит положение о том, что реагировать могут только те молекулы, энергия которых превышает некоторый предел, названный энергией активации. Величина энергии

активации определяется природой реагирующих веществ. Это положение хорошо иллюстрируется схемой.



Изменение энергии в ходе экзотермической реакции

Если реакция экзотермичная, то $E_2 < E_1$. Уровень К показывает тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы между ними могло возникнуть взаимодействие. Разность между уровнем К и I – представляет энергию активации прямой реакции. Разность между К и II – энергию активации обратной реакции.

Таким образом, чтобы перейти из исходного состояния в конечное молекулы должны пройти энергетический барьер, который могут преодолеть только активные молекулы. Основным источником активации служит кинетическая энергия молекул, которая увеличивается при повышении температуры. Другим источником активации может служить поглощение световой энергии, радиации и т.д.

На основе этих представлений разработан метод расчета скоростей реакции.

Пусть число столкновений газовых молекул в 1см^3 реагирующей смеси в 1 сек равно Z_0 . Концентрации реагентов, следовательно, характеризуют скорость реакции \mathcal{G}_0 .

В действительности только часть из них приводит к реакции. Согласно кинетической теории газов число эффективных столкновений (и, следовательно, фактическая скорость реакции):

$$\mathcal{G} = Z = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где Z - число столкновений с энергией выше E);

$e^{-\frac{E}{RT}}$ - множитель, называемый фактором активации;

Z_0 - число столкновений, может быть вычислено по уравнениям молекулярно-кинетической теории газов.

$$Z_0 = 2n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где n – число молекул в 1 см^3 (м^3);

σ - диаметр молекулы;

m – ее масса.

Формула для двойных столкновений одинаковых молекул.

Для молекул двух разных видов:

$$Z_0 = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left[8\pi k T \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}},$$

σ_{12} - средний диаметр молекул, $\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$

Для многих реакций наблюдаемая скорость реакции еще ниже, чем вычисленная по этому уравнению. Для таких реакций:

$$\mathcal{G} = p Z_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где p - поправочный множитель, называемый стерическим фактором (или фактором вероятности). Он учитывает ориентацию молекул в момент столкновения, распад активных молекул от столкновения, “неудачные удары” и т.д.

Исходя из сказанного, для бимолекулярной реакции можно записать: (A+B→C...)

$$\mathcal{G} = p V_0 e^{-\frac{E}{RT}} = p k_0 c_1 c_2 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где $\mathcal{G}_0 = k_0 c_1 c_2$;

k_0 - константа скорости, рассчитанная по общему числу соударений.

Обычно скорость относят к условиям, когда $c_1 = c_2 = 1$, тогда:

$$k = p k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где k - действительная константа скорости реакции (при $c_1 = c_2 = 1$ $\mathcal{G} = k$, а $\mathcal{G}_0 = k_0$).

Прологарифмировав, получим то же самое уравнение Аррениуса:

$$\ln k = B - \frac{E}{RT}.$$

Теория активных соударений не учитывает времени, необходимого для перераспределения связей и образования новых молекул при столкновении активных молекул. Фактор “ p ” (стерический фактор) не устраняет этого недостатка теории, так как он колеблется в широких пределах (от 1

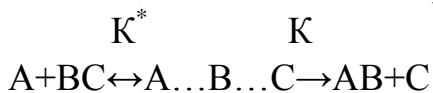
до 10^{-9}), а заранее найден быть не может. Поэтому скорость многих реакций с помощью теории активных соударений не может быть рассчитана.

Теория переходного состояния (теория абсолютных скоростей).

Эта теория позволяет заранее рассчитать множитель pk_0 в описанном выше уравнении, т.е. фактически рассчитать скорость реакции.

В этой теории процесс активных соударений рассматривается более детально, с точки зрения структурных и энергетических изменений, которые претерпевают молекулы при их взаимодействии. Здесь рассматривается перераспределение связей, которое начинается в молекулах еще до их столкновения, а заканчивается только после того, как молекулы разойдутся на такое расстояние, когда не будут действовать их силовые поля.

Пусть у нас в результате соударения происходит реакция $A+BC \rightarrow AB+C$. При достаточном сближении начинает ослабляться связь BC и начинает формироваться связь AB . Образуется так называемый активный комплекс – $A...B...C$ (переходное состояние). По мере уменьшения расстояния между частицами их взаимное влияние усиливается и приводит, в конце концов, к образованию AB и C (т.е. к образованию новых связей). Структура этого переходного комплекса имеет большое значение, т.к. константа скорости реакции зависит от константы статистического равновесия K^* , т.е. константы образования этого комплекса



Константа K^* не является обычной константой скорости (отличается величиной и размерностью), а переходный комплекс не следует смешивать с промежуточным соединением. Активный комплекс является лишь переходным состоянием реагирующих частиц в момент соударения. Время его существования ничтожно (менее времени соударения).

Не касаясь вывода (который является достаточно сложным) запишем сразу уравнение, которое используется в этой теории:

$$K = \aleph \frac{RT}{N_0 h} K^*$$

где h - постоянная Планка;

N_0 - число Авогадро;

K^* - обычная константа равновесия.

\aleph - т.н. трансмиссионный коэффициент, определяет долю активных комплексов, превращающихся в конечные вещества (для обычных реакций $\aleph \approx 1$).

Множитель $\frac{RT}{N_0h}$ - имеет размерность сек^{-1} и представляет из себя

частоту распада переходного комплекса при данной температуре (он одинаков для всех реакций и зависит от температуры).

Константа скорости с помощью этой теории может быть связана с изменением энтропии при образовании активного комплекса:

$$K = \aleph \frac{RT}{N_0h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E^\ddagger}{RT}}$$

Сопоставление этого уравнения с уравнением $K = pZ_0e$ приводит к выводу, что $pZ_0 = \aleph \frac{RT}{N_0h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E^\ddagger}{RT}}$

Таким образом, стерический фактор в теории активных соударений может быть рассчитан на основе теории переходного состояния.

ΔS^* - может быть рассчитано с помощью статистической термодинамики, если известно строение активного комплекса (можно теоретически предположить только для простейших реакций, экспериментально определить нельзя).

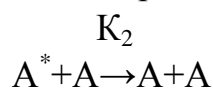
6.5 Механизм мономолекулярных реакций

По теории Линдемана (1922 г.), развитой в дальнейшем Гиншельвудом, Касселем и Слетером, осуществляется следующая схема мономолекулярных реакций:

- 1) Молекула получает дополнительную энергию за счет столкновения с другими такими же молекулами:



- 2) Одновременно проходит и процесс дезактивации, т.е.:



- 3) Если реакция не протекает, то число активных молекул будет постоянным (соответственно Максвелл-Больцмановскому распределению) и пропорционально давлению.

При наличии химической реакции число активных частиц убывает:



При установившемся процессе:

$$K_1[A]^2 = K_2[A][A^*] + K_3[A^*] \quad [A^*] = \frac{K_1[A]^2}{K_2[A] + K_3}$$

т.е. скорость активации равна скорости дезактивации плюс скорость реакции.

$$\text{Скорость реакции} \quad -\frac{d[A]}{d\tau} = K_3[A^*] = \frac{K_1K_3[A]^2}{K_2[A] + K_3}$$

Рассмотрим две крайних (предельных) формы уравнения.

Активные молекулы A^* - имеют определенное время жизни, обусловленное процессом превращения в конечные продукты и процессом дезактивации.

При высоких давлениях столкновения будут настолько часты, что молекулы A^* дезактивируются, не успев распасться, т.е.

$$K_2[A] \gg K_3 \quad \text{и}$$

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = \frac{K_1K_3}{K_2}[A] = K[A], \quad \text{т.е. реакция будет 1-го порядка}$$

При низких давлениях время между столкновениями может превысить время распада, т.е.:

$$K_3 \gg K_2[A] \quad \text{и тогда}$$

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = K_1[A]^2, \quad \text{т.е. реакция будет протекать по 2-му порядку}$$

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988.
3. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия, т. 1, 1970 и т. 2, 1973.
4. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, кн.1 и кн.2, 2001 г.
5. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – 8-е изд., испр. и доп. – Л.: Химия, 1983.
6. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.

7. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1985.
8. Практикум по физической химии. / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986.
9. Практикум по физической химии. / Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: Высшая школа, 1986.
10. Дудчик Г.П., И.М. Жарский. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы. – Мн.: БГТУ, 2000.
11. Галушков П.А., Назин А.Г., Ощепкова Н.В., Теряева З.С. Использование фундаментальных основ термодинамики в химико-технологических расчетах. Учебно-методическое пособие. Новополюцк: ПГУ, 1996.

Дополнительная

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. / Под ред. В.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987.
2. Киреев В.А. Физическая химия. – М.: Химия, 1975.
3. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, т. 1 и т. 2, 1980.
4. Жуковицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987.
5. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высшая школа, 1981. 456 с.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.
7. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1968.
8. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. – М.: МГУ, 1980.
9. Дуров В.А., Агеев В.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. – М.: МГУ, 1987.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства электролитов. – М.: Высшая школа, 1982.
11. Соляков В.К. Введение в химическую термодинамику. (Программированное пособие для самостоятельного изучения). – М.: Химия, 1974.
12. Физическая химия в вопросах и ответах. / Под ред. К.В. Топчиевой, Н.В. Федорович. – М.: МГУ, 1981.
13. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. / Под ред. С.Ф. Белевского. – М.: Высшая школа, 1979.

14. Эммануэль Н.М, Кнорре Г.Д. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.
15. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985.
16. Фок Н.В., Мельников М.Я. Сборник задач по химической кинетике. – М.: Высшая школа, 1982.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987.
18. Практические работы по физической химии. / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – М.: Химия, 1982.