

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Северо-Осетинский государственный университет  
имени Коста Левановича Хетагурова»**

**О.В. НЕЁЛОВА**

**КРАТКИЙ КУРС**

**ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**для студентов направления подготовки**

**19.03.02 Продукты питания из растительного сырья**

**Профиль: Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий**

**Профиль: Технология бродильных производств и виноделие**

**19.03.03 Продукты питания животного происхождения**

**Квалификация (степень) выпускника – бакалавр**

**Форма обучения - очная**

**Владикавказ 2019**

Учебное пособие «Краткий курс лекций по физической химии» составлено в соответствии с Федеральными государственными образовательными стандартами по направлениям 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья и 19.03.03 Продукты питания животного происхождения в соответствии с учебными планами подготовки бакалавра, утвержденными Ученым советом ФГБОУ ВО «СОГУ» от 28.05.2019 г., протокол № 10.

Составитель: доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Неёлова О.В.

Пособие предназначено для студентов 1 и 2 курсов направлений бакалавриата 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья и 19.03.03 Продукты питания животного происхождения для подготовки обучающихся к лабораторным работам по дисциплине «Физическая и коллоидная химия», выполнению самостоятельной работы и подготовки к рубежным аттестациям и зачету по дисциплине.

Учебное пособие обсуждено и утверждено на заседании кафедры общей и неорганической химии (протокол № 15/18-19 от «28» июня 2019 г.).

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Кубалова Л.М.

Одобрено советом факультета химии, биологии и биотехнологии  
(протокол № 12/18-19 от «01» июля 2019 г.)

Председатель \_\_\_\_\_ Агаева Ф.А.

## Лекция № 1-2

# «ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ»

Наука «термодинамика» изучает передачу теплоты и рассматривает превращения различных форм энергии в разных процессах.

## 1. Основные понятия химической термодинамики

### 1.1. Термодинамическая система и ее параметры

Термодинамическая система (или просто система) – это совокупность тел, взаимодействующих между собой и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей).

Различают неизолированные (открытые и закрытые) и изолированные системы. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой массой и энергией. В закрытых системах возможен обмен с окружающей средой лишь энергией. В изолированных системах исключен обмен с окружающей средой и массой и энергией.

Большинство аппаратов и установок – это открытые системы. Закрытые системы – это, например, ампула с лекарственным препаратом. Изолированные системы практически отсутствуют (к ним условно можно отнести содержимое холодильника или термоса), но процессы в них можно представить как идеальные.

Системы могут быть **гомогенными** и **гетерогенными**. **Гомогенные** системы состоят из одной фазы. **Гетерогенные** системы состоят из двух или более фаз, между которыми имеется поверхность раздела.

**Фаза** – это часть системы, однородная по физическому состоянию и химическому составу и ограниченная поверхностью раздела. Фаза может состоять из одного или нескольких компонентов.

**Компонент** – это химически индивидуальное вещество, которое может быть выделено из системы и существовать самостоятельно.

Термодинамическая система описывается определенными термодинамическими параметрами.

Различают **экстенсивные и интенсивные параметры**. **Экстенсивные** параметры зависят от общего количества вещества в системе: это объем  $V$ , масса  $m$ , количество вещества  $n$  (моль) компонентов системы. **Интенсивные** параметры не зависят от количества вещества в системе: это температура  $T$ , давление  $p$ , мольная доля  $i$ -го компонента системы  $N_i$  и др.

Окружающая среда, как и система, тоже обладает определенными свойствами и характеризуется параметрами. Эти параметры по отношению к системе будут внешними. Из внешних параметров чаще других фиксируются давление и температура.

## 1.2. Термодинамические процессы.

Любое изменение одного или нескольких параметров системы называют термодинамическим процессом. Химическая реакция также является термодинамическим процессом, который заключается в термодинамическом превращении веществ.

Процессы, при осуществлении которых остается неизменным один из следующих параметров, называются **изотермическими** ( $T = \text{const}$ ), **изобарными** ( $p = \text{const}$ ), **изохорными** ( $V = \text{const}$ ).

Процессы, происходящие при постоянной температуре, и при этом сохраняется постоянное давление или объем, называются **изобарно-изотермическими** или **изохорно-изотермическими**.

## 1.3. Теплота и работа

Теплота и работа характеризуют определенные способы передачи энергии.

Энергия – общая качественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Энергия является неотъемлемым свойством системы.

Различают кинетическую энергию, или энергию движения, и потенциальную, или энергию положения и взаимодействия частиц системы.

**Теплота  $Q$**  – это название молекулярно-микроскопического способа передачи энергии. Теплота переходит от одного тела к другому при наличии разности температур между ними. Передача теплоты происходит в результате хаотического движения молекул.

**Работа  $W$** , в отличие от теплоты, характеризует способ передачи энергии, обусловленный действиями над макроскопическими телами. При совершении работы энергия передается путем упорядоченного движения молекул под действием определенной силы.

Количество теплоты -  $Q$ . Единица измерения Джоуль (Дж) (раньше калория (кал)). Теплоту, которую принимает система, считают положительной, т.е.  $\Delta Q > 0$ . Процесс получения системой теплоты называют **эндотермическим**. Если  $\Delta Q < 0$ , то теплота выделяется системой, и процесс называют **экзотермическим**.

В термодинамике приняты следующие условия: количество энергии, полученное системой, считают положительной величиной «+», а количество энергии, отданное системой, – отрицательной (знак «-»), т.е. знак энергии рассматривается с позиции системы. В термохимии, где знаки рассматриваются с позиции внешней среды, они меняются на обратные.

Таким образом, положительной ( $\Delta W > 0$ ) считается работа, принимаемая системой, а отрицательной – совершаемая системой над средой, окружающей систему.

## **2. Функции состояния системы: внутренняя энергия и энтальпия**

В термодинамике широко используют функции состояния ( **$\Phi C$** ), значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода системы из начального в конечное положение. В общем виде изменение функции состояния системы  **$\Delta \Phi C$**  можно выразить:

$$\Delta \Phi C = \Phi C_2 - \Phi C_1,$$

где  $\Phi C_1$  – функция состояния в начальном положении;

$\Phi C_2$  – функция состояния в конечном положении.

Такой первой термодинамической функцией состояния системы является внутренняя энергия, которая обозначается  $U$ .

Внутренняя энергия  $U$  определяет общий запас энергии всех частиц системы, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, межмолекулярное притяжение и отталкивание, внутримолекулярную и лучистую. Внутренняя энергия не включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения системы, как целого.

Величина внутренней энергии зависит от природы, массы вещества и параметров системы ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ). Нулевое значение внутренней энергии невозможно. По этой причине всегда рассматривают изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , т.е. разность внутренней энергии между ее конечным  $U_2$  и начальным  $U_1$  состояниями:

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

Абсолютного значения внутренней энергии не известно ни для одного вещества. Можно измерить или рассчитать величину изменения внутренней энергии  $\Delta U$  в термодинамическом процессе.

Работа и теплота – не являются функциями состояния системы, а только характеризуют различные формы передачи энергии.

Для химических и физико-химических процессов передача теплоты часто происходит при постоянном давлении. Поэтому большое практическое значение по сравнению с внутренней энергией приобретает величина, называемая **энтальпией**, которая является второй функцией состояния системы.

Если система окружена упругой средой (газом, жидкостью), дополнительно к внутренней энергии она обладает и определенным запасом потенциальной энергии, которая равна произведению давления в системе на

ее объем:  $p \cdot V$ . Полную энергию подобной системы называют энтальпией и обозначают через  $H$ :

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

Единицами измерения  $\Delta U$  и  $\Delta H$ , отнесенными к одному молю вещества, являются Дж/моль или кДж/моль.

Различие между величинами  $\Delta U$  и  $\Delta H$  существенно для газов, а для жидкостей и, особенно, для твердых тел (объем их незначительно изменяется при нагревании и охлаждении), это различие несущественно.

Величину  $p \cdot \Delta V$  можно вычислить по уравнению состояния идеального газа:

$$p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R T,$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей веществ в процессе;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная **8,314 кДж/моль·К**.

Изменение величин  $\Delta U$  и  $\Delta H$  легко можно определить в процессе передачи теплоты.

### 3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики по существу есть выражение закона сохранения энергии и устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или отданной в процессе, работой и изменением внутренней энергии системы.

Существует несколько формулировок I начала.

1. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях.
2. В любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.
3. Невозможно получить работу без затрат энергии.
4. Вечный двигатель I рода невозможен.
5. I начало представляют в виде следующего математического выражения:

$$Q = \Delta U + W$$

Теплота, сообщаемая системе, идет на приращение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой.

$$\Delta U = Q - W$$

т.е. изменение внутренней энергии системы является следствием передачи теплоты и совершения работы.

Для изохорных процессов, когда  $V = \text{const}$ :

$$Q_v = \Delta U$$

В изохорно-изотермических процессах теплота процесса  $Q_v$  выражается изменением внутренней энергии системы.

Для изобарных условий, когда  $p = \text{const}$ :

$$\Delta Q_p = \Delta H$$

В изобарно-изотермических процессах теплота процесса  $\Delta Q_p$  выражается изменением энтальпии.

Эти выражения позволяют вести практические расчеты тепловых эффектов различных процессов.

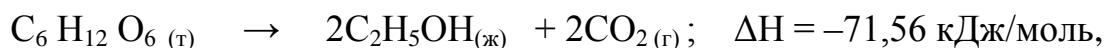
#### 4. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций

Теплоту, выделяемую или поглощаемую в результате химической реакции, можно определить расчетным путем, не прибегая к эксперименту.

##### 4.1. Термохимические уравнения. Закон Гесса

Любая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением теплоты – **тепловым эффектом**. Термохимическими называют такие уравнения химической реакции, в которых наряду с формулами веществ, участвующих в реакции, указываются агрегатные состояния веществ и тепловой эффект реакции в виде изменения энтальпии.

Например:



где  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции в изобарно-изотермических условиях.

Тепловой эффект реакции определяют по **закону Гесса**:



**При постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.**

Если реакция происходит при постоянном давлении то тепловой эффект выражают через изменение энтальпии:

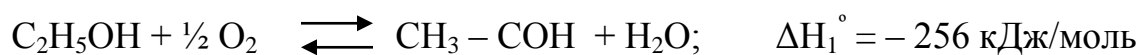
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + \Delta H_n .$$

А если реакция протекает при постоянном объеме, то тепловой эффект отождествляют с изменением внутренней энергии:

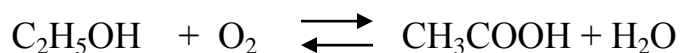
$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \dots + \Delta U_n .$$

Для сравнения тепловых эффектов разных реакций, необходимо точно указать условия, при которых эти реакции протекают. Чтобы установить некоторую шкалу отсчета, вводят понятие **«стандартное состояние»**. За стандартное состояние принимают стабильное состояние веществ при давлении 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) и температуре 25°C (298,13K). Символы термодинамических функций в стандартном состоянии обозначают с верхним индексом «градус»:  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ .

Пример: окисление  $C_2H_5OH$  в организме человека протекает в две стадии:



Суммарная реакция окисления:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = - 256 + (- 237) = - 493 \text{ кДж/моль}.$$

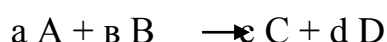
## **4.2. Первое следствие из закона Гесса**

Тепловой эффект любой химической реакции можно определить по **теплоте образования** веществ, участвующих в реакции. Для этого используют **1 следствие из закона Гесса**:

**Тепловой эффект химической реакции равен разности теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.**

**Теплотой образования** называют тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ. Стандартная теплота образования (или энтальпия образования) в расчете на 1 моль вещества обозначается через  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  или  $\Delta H^\circ_f$  (formation (англ.) – образование) и приводится в справочных таблицах. Теплоты образования простых веществ, таких как  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , приняты равными 0.  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  зависит от агрегатного состояния и аллотропной модификации веществ.

Представим 1 следствие из закона Гесса для химической реакции в общем виде:



Тепловой эффект реакции для стандартных условий будет равен:

$$\Delta H^\circ = [c \cdot \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{C}) + d \cdot \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{D})] - [a \cdot \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{A}) + b \cdot \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{B})].$$

Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции, взятому с противоположным знаком.

### **4.3. Второе следствие из закона Гесса**

Тепловой эффект химической реакции можно определить по **теплоте сгорания** веществ, участвующих в реакции. Для этого используют **2 следствие из закона Гесса:**

**Тепловой эффект химической реакции равен разности теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.**

**Теплота сгорания** – это тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом воздуха с образованием высших оксидов элементов или соединений этих элементов.

Теплота сгорания в стандартных условиях в расчете на 1 моль (или стандартная мольная энтальпия сгорания) обозначается  $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$  или  $\Delta H^\circ_c$

(combustion (англ.) – сгорание) и приводится в справочных таблицах для всех веществ, которые могут сгорать. Для химической реакции в общем виде:

$$\Delta H^{\circ} = [a \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{сг}} (A) + b \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{сг}} (B)] - [c \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{сг}} (C) + d \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{сг}} (D)].$$

Значение теплот сгорания используют для определения тепловых эффектов реакций с участием, главным образом, органических соединений. Теплота сгорания оксидов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ) равна нулю, как продуктов сгорания.

## 5. Энтропия

Все процессы, которые совершаются системой, делят на самопроизвольные, равновесные и несамопроизвольные. Возможность самопроизвольных процессов определяется параметрами интенсивности, не зависящими от количества вещества.

Существует некий критерий, который определяет возможность, направление и предел самопроизвольных процессов. Этим критерием для изолированных систем является **энтропия S** – третья термодинамическая функция состояния системы.

**Второе начало термодинамики** и связано с величиной энтропии и имеет следующую формулировку:

**в изолированных системах самопроизвольно идут процессы только с возрастанием энтропии и до такого состояния, при котором энтропия максимальна для данных условий.**

Понятие «энтропия» ввел немецкий физик Клаузиус в 1865 году (с греч. – превращение).

Что же определяет самопроизвольное течение процесса? Согласно I началу термодинамики, внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной, поэтому не может служить причиной самопроизвольного протекания процессов. Однако может происходить перераспределение

внутренней энергии за счет ее рассеяния. Степень рассеяния, т.е. **перехода от порядка к беспорядку и определяет энтропия.**

Энтропия – аддитивная термодинамическая функция состояния; она имеет ту же размерность, что и теплоемкость [Дж/(моль · К)].

При переходе системы из одного состояния в другое энтропию можно вычислить на основании статистических законов.

Второе начало термодинамики в отличие от первого носит статистический характер, т.е. неприменимо для систем из малого числа частиц (1 молекула, 1 атом). Такие величины, как температура, концентрация, плотность, давление, а также и энтропия определяются множеством частиц.

В рамках статистического подхода состояние системы определяется не самими значениями физических величин, а вероятностным законом их распределения. Поэтому необходимо рассмотреть **термодинамическую вероятность W**, которая равна числу микросостояний, при помощи которых реализуется данное макросостояние системы.

Между термодинамической вероятностью **W** и энтропией **S** существует соотношение, именуемое формулой Больцмана (1896 г.):

$$S = k \cdot \ln W,$$

где **k** – **постоянная Больцмана**, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Чем больше термодинамическая вероятность, тем больше неупорядоченность системы и тем больше энтропия, а значит, тем ближе система к равновесному состоянию и тем более устойчива.

Энтропия связана с теплотой обратимого процесса следующим соотношением:  $\Delta S = Q_{\text{обр. пр.}} / T$

Энтропия является функцией состояния, она относится к экстенсивным параметрам, т.е. зависит от количества вещества в системе.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии величина энтропии имеет абсолютное значение. Определить величину энтропии позволяет

сделать **третье начало термодинамики**, которое имеет следующую формулировку:

**при абсолютном нуле температуры энтропия правильно построенного кристалла любого элемента или соединения в чистом состоянии равна нулю.**

При абсолютном нуле способность системы к рассеянию энергии иссякает. Например, у совершенного кристалла при абсолютном нуле все атомы фиксированы в узлах кристаллической решетки и лишены возможности совершать какое-либо движение. Термодинамическая вероятность  $W$  такого состояния равна 1, поэтому  $S = 0$ .

Для веществ в стандартном состоянии при  $T = 298,15 \text{ K}$  и давлении 1 атм определяют стандартную абсолютную энтропию, которая обозначается  $S^\circ$ , относится к 1 моль вещества и приводится в справочных таблицах. Величина энтропии зависит от агрегатного состояния веществ и от состава веществ. Газы наиболее неупорядочены, и их стандартная энтропия обычно выше энтропии жидкостей и твердых тел. Чем сложнее формула вещества, тем больше величина энтропии.

Для химической реакции можно рассчитать изменение энтропии  $\Delta S$ , зная стандартные величины исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = \sum S^\circ_{\text{прод}} - \sum S^\circ_{\text{исх.в-в}}$$

Величина  $\Delta S^\circ_{\text{реакции}}$  является критерием ее протекания в изолированной системе. Возможны **три случая**:

1. Если  $\Delta S_{\text{реакции}} > 0$ , то это указывает на возможность самопроизвольного процесса.
2. Если  $\Delta S_{\text{реакции}} < 0$ , то реакция термодинамически невозможна.
3. Если  $\Delta S_{\text{реакции}} = 0$ , то это равновесное состояние системы.

## 6. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Для определения направления процесса в неизолированных системах необходимо рассматривать не только систему, но и среду, окружающую эту систему.

Если система отдает теплоту окружающей среде при постоянном объеме, то  $Q_v = \Delta U$ , и в термодинамике вводится еще одна (четвертая) функция состояния системы, называемая энергией Гельмгольца –  $F$ .

$$F = U - T \cdot S, \quad \text{или} \quad \Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S.$$

Если система отдает теплоту окружающей среде при постоянном давлении, то  $Q_p = \Delta H$ , и в термодинамике вводится пятая функция состояния системы, называемая энергией Гиббса –  $G$ .

$$G = H - T \cdot S, \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Энергия Гиббса (или энергия Гельмгольца) – это часть внутренней энергии, которую система может отдать окружающей среде. Поэтому ее называют «свободной». Остальная часть внутренней энергии системы, остается в системе и не может быть использована вне системы. Поэтому ее называют связанной энергией, она контролируется энтропией системы – величиной  $(T \cdot \Delta S)$ .

Если  $\Delta H = T \cdot \Delta S$  или  $\Delta U = T \cdot \Delta S$ , то это отвечает равновесному состоянию системы.

Величину  $\Delta G$  для химической реакции при стандартных условиях можно вычислить, используя справочные величины  $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$  для веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum G^\circ_{\text{прод}} - \sum G^\circ_{\text{исх.в-в}}.$$

Величина  $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$  является критерием протекания химических реакций в неизолированных системах. Возможны 3 случая:

1. Если  $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$ , то реакция протекает самопроизвольно в неизолированной системе.
2. Если  $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$ , то реакция термодинамически невозможна в неизолированной системе.
3. Если  $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$ , то это равновесное состояние системы.

## Лекция № 3-4

### «ХИМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ»

#### 1. Химический потенциал – фактор интенсивности физико-химических процессов

В ходе любой химической реакции количества реагирующих веществ и продуктов реакции все время изменяются. Количество этих веществ определяется числом молей  $n$ . В результате физико-химических процессов, связанных с изменениями количества участвующих в процессе веществ, неизбежно изменяется внутренняя энергия системы, а, следовательно, и другие характеристические функции:  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$ .

При изменении числа молей  $n$  компонентов системы изменение энергии Гиббса в соответствии с фундаментальным уравнением термодинамики примет следующий вид ( $i \partial \delta \delta W' = 0$ ):

$$dG \leq -SdT + V \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right) T, P, n_2, n_3 \dots n_R + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right) T, P, n_1, \dots n_3 \dots n_R + \\ + \dots \left( \frac{\partial G}{\partial n_R} \right) T, P, n_1, n_2, \dots n_{R-1}$$

Знак «меньше» относится самопроизвольному процессу, а знак равенства – к равновесному.

Частные производные энергии Гиббса по одному из изменяющихся компонентов есть химический потенциал  $\mu$ . Для  $i$ -го компонента:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) T, P, n_1, \dots n_{i-1}, n_R$$
$$dG \leq -SdT + V \cdot dp + \sum_{i=1}^{i=R} \mu_i n_i$$

Химический потенциал можно выразить не только через энергию Гиббса  $dG$ , но и через другие характеристические функции, т.е.  $dF$ ,  $dH$ ,  $dU$ .

В общем виде химический потенциал есть частная производная одной из характеристических функций ( $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ), но изменить число молей

одного из компонентов при неизменном числе молей остальных компонентов и неизменности соответствующих параметров состояния. Чаще  $\mu$  выражают через  $\Delta G$ .

Для изобарно-изотермических условий, когда  $dp=0$ ,  $dT=0$ , и условий равновесного и самопроизвольного процессов ( $\Delta G \leq 0$ ) из последнего уравнения получим:

$$\sum_{i=1}^{i=k} \mu_i \cdot n_i \leq 0 \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i - \text{зависимость } \mu_i \text{ от } T$$

Знак « $\Rightarrow$ » - равновесный процесс.

Знак « $\leq$ » - самопроизвольный процесс.

Как определить значение химического потенциала?

Для однокомпонентной системы:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

где  $G_m$  – мольная энергия Гиббса или мольный термодинамический потенциал.

$G_m$  можно привести к стандартным условиям (298,15 К и  $1,013 \cdot 10^5$  Па). Тогда  $\mu^0 = G_m^0$ .

## 2. Обратимые и необратимые реакции

Все химические реакции можно разделить на 2 группы: необратимые и обратимые реакции.

Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции не протекают до конца: ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

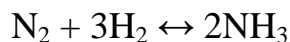
Необратимая реакция протекает только в одном направлении; обратимая реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении.

**Пример необратимой реакции:**





**Пример обратимой реакции:**



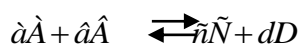
Если для обратимой реакции скорости прямой и обратной реакции одинаковы, то наступает химическое равновесие.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия.

### **3. Константы равновесия**

Равновесный процесс – это состояние системы, которое не изменяется во времени и  $\Delta G = 0$ .

Химическое равновесие численно выражается константами равновесия, постоянными для данной температуры величинами.



Если вещества А, В, С и Д – газы, то константа равновесия для данной химической реакции:

$$K_p = \frac{P_N^{\tilde{n}} \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad - \text{ для газов.}$$

$K_p$  – константа химического равновесия.

$P_i$  – парциальное давление компонентов смеси.

Если количества реагирующих веществ выразить через равновесные концентрации, то константа равновесия будет равна:

$$K_{\tilde{n}} = \frac{\tilde{N}_C^{\tilde{n}} \cdot \tilde{N}_D^d}{\tilde{N}_A^a \cdot \tilde{N}_B^b} \quad - \text{ для растворов}$$

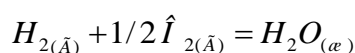
Эти уравнения выражают в различной форме закон действующих масс, который формулируется следующим образом:

**в условиях равновесия, когда  $\Delta G = 0$  (или  $\Delta F = 0$ ), при данной температуре отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в**

степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная –  $K_c$  или  $K_p$ .

Константа равновесия обратной реакции есть величина, обратная константе равновесия прямой реакции.

Не все химические реакции протекают в гомогенной среде. Рассмотрим константу равновесия гетерогенной химической реакции. Если вещество находится в твердом или жидком состоянии, то его парциальное давление будет величиной постоянной и неизменной в ходе всего процесса. Например, для реакции:



$$\hat{E}'_D = \frac{1}{D_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Есть случаи, когда только одно вещество находится в газовой фазе:



$\hat{E}'_D = D_{\tilde{N}I_2}$  - в этом случае равновесное давление  $P_{CO_2}$  при данной температуре является константой равновесия. Его еще называют давлением диссоциации или упругостью диссоциации.

Константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  связаны с термодинамическими функциями состояния системы следующими соотношениями:

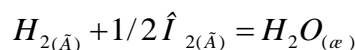
$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_p ;$$

$$-\Delta F^\circ = RT \ln K_c .$$

#### 4. Константы равновесия с учетом реальных условий.

##### Фугитивность и активность

Не все химические реакции протекают в гомогенной среде. Рассмотрим константу равновесия гетерогенной химической реакции. Если вещество находится в твердом или жидком состоянии, то его парциальное давление будет величиной постоянной и неизменной в ходе всего процесса. Например, для реакции:



$$\hat{E}'_{\delta} = \frac{1}{D_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Есть случаи, когда только одно вещество находится в газовой фазе:



$\hat{E}'_D = D_{\tilde{N}i_2}$  - в этом случае равновесное давление  $P_{CO_2}$  при данной температуре является константой равновесия. Его еще называют давлением диссоциации или упругостью диссоциации.

Рассмотрим константы равновесия в реальных условиях, когда газы и растворы отличаются от идеальных.

Для реальных газов вместо давления вводят величину, именуемую фугитивностью или летучестью  $f$ .

$$f = \gamma_f \cdot \delta$$

где  $\gamma_f$  – безразмерный коэффициент фугитивности, зависящий от  $p$  и  $T$ .

Фугитивность – это такое давление реального газа, при котором газ ведет себя как идеальный. При  $f \rightarrow p$  свойства реальных газов приближаются к свойствам идеального газа, а  $\gamma_f \rightarrow 1$ .

Применение фугитивности используется чаще всего при высоких давлениях и низких температурах.

Для реальных газов константа равновесия будет выражена через фугитивности газов.

$$K_f = \frac{f_{\tilde{N}}^{\tilde{n}} \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_{\bar{A}}^{\bar{a}}} = K_p = \frac{(\gamma_f)_{\tilde{N}}^{\tilde{n}} \cdot (\gamma_f)_D^d}{(\gamma_f)_A^a \cdot (\gamma_f)_{\bar{A}}^{\bar{a}}}$$

Для перехода от идеальных растворов к реальным введено понятие активности:

$$a = \gamma_a \cdot C$$

где  $\gamma_a$  – безразмерный коэффициент активности, зависящий от  $C$  и  $T$ ;  $C$  – концентрация реального раствора.

Активность – это такая концентрация, при использовании которой реальные растворы приобретают термодинамические свойства идеальных растворов. Активность имеет размерность концентрации.

Константу равновесия для реальных растворов выражают через активности:

$$K_a = \frac{\hat{a}_N^{\tilde{n}} \cdot \hat{a}_D^d}{\hat{a}_A^a \cdot \hat{a}_{\tilde{A}}^{\hat{a}}} = K_{\tilde{n}} = \frac{(\gamma_a)_{\tilde{N}}^{\tilde{n}} \cdot (\gamma_a)_D^d}{(\gamma_a)_A^a \cdot (\gamma_a)_{\tilde{A}}^{\hat{a}}}$$

## 5. Химическая переменная и химическое средство

Химическая переменная – отношение изменения числа молей компонента в химической реакции к его стехиометрическому коэффициенту, которое одинаково для всех компонентов и характеризует полноту реакции. Химическая переменная принимает значения от 0 до 1.

Химическое средство характеризует отклонения системы от состояния химического равновесия – М.

$$\dot{I} = \left( \sum_{l=1}^{i=k} n_l \mu_l \right)_{e\tilde{n}\tilde{o}} - \left( \sum_{l=1}^{i=k} n_l \mu_l \right)_{i\tilde{o}i\tilde{a}}$$

При М>0 реакция должна идти слева направо.

При М<0 – в противоположном направлении.

Химическое средство можно выразить в стандартных условиях:

$$\dot{I}^{\circ} = -\Delta G^{\circ} = RT \ln K_p$$

$$\dot{I}^{\circ} = -\Delta F^{\circ} = RT \ln K_c$$

Отсюда

$$K_p = e^{\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} \quad \text{и} \quad K_c = e^{\frac{\Delta F^{\circ}}{RT}}$$

## 6. Уравнения изобары и изохоры химических реакций

Зависимость константы равновесия от температуры количественно характеризуется уравнением изобары и изохоры химических реакций.

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad - \quad \text{уравнение изобары химической реакции в}$$

дифференцированной форме.

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2} - \text{уравнение изохоры химической реакции в}$$

дифференцированной форме.

Интегрирование этих уравнений проводят при условиях:

- $\Delta H = \text{const}$ ;
- $\Delta H < 0$ ;
- $\Delta H > 0$ .

## 7. Определение направления протекания реакции

Если концентрации веществ, участвующих в реакции, не равновесные, а какие-либо другие, то можно рассчитать величину  $\Pi_c$  – стехиометрическое произведение концентраций веществ, участвующих в реакции при заданных условиях:

$$\dot{I}_{\tilde{n}} = \frac{\tilde{N}_{\tilde{N}}^{\tilde{n}} \cdot \tilde{N}_D^d}{\tilde{N}_A^a \cdot \tilde{N}_{\tilde{A}}^{\tilde{a}}}$$

Величина  $\Delta G_{\text{реакции}}$  при данных условиях связана с  $K_c$  и  $\Pi_c$  следующим соотношением:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = RT \cdot \ln \Pi_c / K_c - \text{уравнение изотермы реакции.}$$

По этому уравнению можно определить направление протекания химической реакции при заданных концентрациях веществ.

Возможны три случая:

1. Если  $\Pi_c / K_c < 1$ , то реакция идет в прямом направлении, т.к.  $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$ .
2. Если  $\Pi_c / K_c > 1$ , то реакция идет в обратном направлении, т.к.  $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$ .
3. Если  $\Pi_c / K_c = 1$ , то  $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$ , имеет место равновесие в системе.

## 8. Смещение равновесия – принцип Ле Шателье-Брауна

Формулировка принципа (1884 г.):

**если на систему, находящуюся в состоянии подвижного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то положение равновесия смещается в сторону, противодействующую этому воздействию (принцип противодействия).**

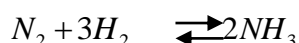
Для экзотермической реакции повышение температуры сместит равновесие в сторону исходных веществ, а для эндотермической реакции – в сторону продуктов реакции.

При повышении концентрации исходных веществ равновесие сместится в сторону продуктов реакции. И наоборот: увеличение концентрации продуктов реакции сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Смещение равновесия при изменении давления для реакций, когда вещества находятся в газообразном состоянии, зависит от изменения числа молей в процессе реакции:  $\Delta n = n_2 - n_1$ , где  $n_1$  и  $n_2$  соответственно суммарное число молей исходных газообразных веществ и продуктов реакции.

Если  $\Delta n = 0$ , то смещение равновесия при изменении давления невозможно.

Если  $\Delta n < 0$ , равновесие будет смещаться в сторону меньшего парциального давления, то есть в сторону прямой реакции, например:



Если  $\Delta n > 0$ , то равновесие смещается в сторону обратной реакции.

## **9. Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса**

Фазовое равновесие – это одновременное существование термодинамически равновесных фаз в гетерогенной системе, например, жидкости со своим насыщенным паром (пар-вода), жидкости и твердого тела (вода-лед), двух несмешивающихся жидкостей (жидкость-жидкость).

Переход одного хотя бы компонента системы из одной фазы в другую при изменении одного или нескольких параметров системы называют **фазовым переходом**.

Различают шесть видов фазовых переходов:

- 1 – затвердевание;    2 – плавление;
- 3 – испарение;        4 – карандаши;
- 5 – сублимация;      6 – десублимация.

Возможность фазового перехода определяется химическим потенциалом. Самопроизвольный переход компонента  $i$  из фазы  $L$  в фазу  $\beta$  произойдет при условии:

$$\mu_i^\beta dn_i - \mu_i^\alpha dn_i < 0$$

или

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

Фазовое равновесие характеризуется равенством химического потенциала  $i$ -го компонента в обеих фазах:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$T$  и  $P$  – параметры, влияющие на фазовое равновесие.

Влияние внешних параметров на фазовое равновесие и фазовые переходы определяется правилом фаз Гиббса:

Для характеристики фазового состояния системы введено понятие о числе степеней свободы.

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы – это число параметров (например,  $T$ ,  $P$ , концентрация), которые можно произвольно менять без изменения числа и вида фаз.

Правило фаз установлено Гиббсом в 1876 году:

Число степеней свободы  $S$  равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.

$$\tilde{N} = \hat{E} - \hat{O} + 2,$$

где  $K$  – число компонентов;

$\Phi$  – число фаз;

2 – число независимых параметров ( $T$  и  $P$ ).

Если один из параметров постоянен, то

$$\tilde{N} = \hat{E} - \hat{O} + 1$$

Правило фаз Гиббса распространяется на системы с ограниченным числом фаз и компонентов. Различают одно-, двух- и трехфазные ( $\Phi = 1, 2, 3$ ) системы и одно-, двух- и трехкомпонентные ( $K = 1, 2, 3$ ) системы.

Число степеней свободы определяет вариантность системы. Системы могут быть моно-, ди и тривариантными. Если  $C = 0$ , то такие системы называют инвариантными.

Фазовое состояние системы в зависимости от внешних условий и состава системы определяется при помощи диаграмм состояния или фазовых диаграмм. Рассмотрим диаграмму состояния  $H_2O$  (однокомпонентная система), на которую из числа внешних факторов действуют  $T$  и  $P$ .

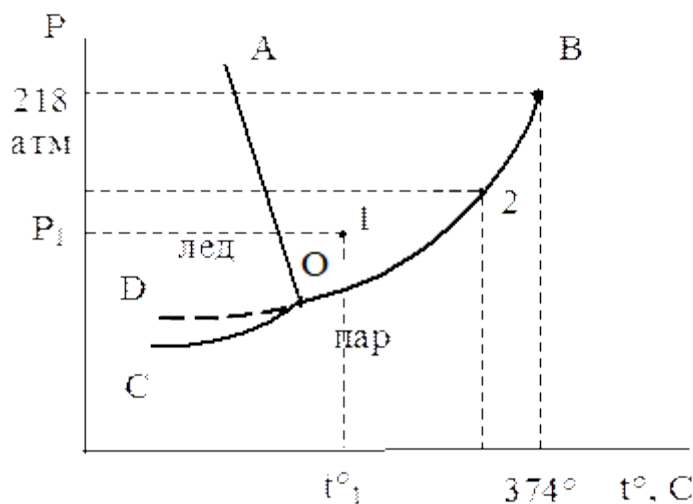


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма воды

В области, где вода находится в одной из фаз, в соответствии с правилом фаз Гиббса:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2,$$

то есть система дивариантна, то есть можно изменять и  $T$  и  $P$ , не изменяя вида и числа фаз.

Кривые  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$  характеризуют равновесное состояние двухфазной системы. Двухфазные системы:  $C = 1 - 2 + 2 = 1$  имеют одну степень свободы, то есть моновариантны. Не изменяя числа и вида фаз,



можно в известных пределах произвольно менять или температуру, или давление, но не одновременно оба эти параметра.

В общем случае для однокомпонентной системы, когда в равновесии находятся две фазы, а число степеней свободы равно 1, можно изменить давление при определенной температуре или температуру при определенном давлении.

Точка О называется тройной – трехфазная система становится инвариантной:  $C = 1 - 3 + 2 = 0$ . Существует только единственное сочетание Т и Р, при котором все три фазы воды находятся в равновесии. Это  $T = 273,16 \text{ К}$  ( $0,01 \text{ }^{\circ}\text{С}$ ),  $P = 610,48 \text{ Па}$  ( $4,58 \text{ мм рт. ст.}$ ).

Кривая ОВ, характеризующая переход «жидкость-пар» обрывается в критической точке К. Критическая точка отражает состояние равновесной системы, в которой все термодинамические свойства тождественны, а сама система становится условно инвариантной. Точка К для воды  $T = 645,35 \text{ К}$ ,  $P = 221,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

## Лекция № 5

### «УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ»

Некоторые свойства растворов обусловлены природой растворителя и концентрацией растворенного вещества и не зависят от свойств растворенного вещества. Их принято называть коллективными или коллигативными. Это следующие свойства:

1. Понижение давления пара над раствором.
2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания жидких растворов.
3. Осмос и осмотическое давление.

#### 1. Характеристика и свойства растворов

**Раствор – это термодинамический устойчивая гомогенная система переменного состава, образованная из двух или более компонентов.**

Раствор – менее упорядоченная система, чем растворитель и растворенное вещество по отдельности. Поэтому растворение сопровождается значительным увеличением энергии.

$\Delta G < 0$ , так как  $\Delta S > 0$  при растворении, т.е. это типично самопроизвольный процесс. Часто процесс растворения сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ), но и в этом случае энтропийный фактор превышает энтальпийный, и процесс растворения будет также самопроизвольным ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и др.). Поэтому в природе чистые вещества практически не встречаются.

Растворы могут быть: жидкими, твердыми и газообразными.

**Твердые растворы** – это системы, состоящие из твердых компонентов.

**Газовые растворы** – это растворы газов, жидкостей и твердых тел в газах.

Наибольшее распространение получили жидкие и, в частности, водные растворы. В случае растворов «жидкость – газ», «жидкость – твердое тело» растворителем принято считать жидкость.

У растворов «жидкость – жидкость» растворителем считают компонент, который находится в избытке по сравнению с другими компонентами, именуемыми «растворенными веществами».

В зависимости от свойств растворенного вещества различают жидкие растворы неэлектролитов, электролитов и высокомолекулярных соединений (ВМС).

Содержание растворенного компонента в растворе оценивают концентрацией. Максимальную равновесную концентрацию называют растворимостью.

**Концентрация раствора выражается:**

1) Массовая доля  $N_m$ : (или  $w$ )

$$N_m = \frac{Mi}{\sum_{i=1}^{i=R} Mi} \quad \text{это отношение массы компонента } Mi \text{ к общей массе всех}$$

компонентов раствора  $\sum Mi$  (является безразмерной величиной).

2) Мольная доля  $N_i$  - это отношения числа молей  $n_i$  одного компонента к

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=R} n_i} \quad \text{сумме числа молей всех компонентов раствора.}$$

Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна 1.

3) Молярная концентрация  $C$  – это число молей вещества, растворенного

$$\text{в 1 литре раствора. Ед. измер. – [моль/л]} \quad C = \frac{n}{V}.$$

4) Моляльная концентрация  $C_m$  – это число молей  $n$  растворенного вещества, содержащееся в 1 кг растворителя; выражается – [моль/кг]

$$m_p - \text{масса растворителя} \quad C_m = \frac{n}{m_p}.$$

Растворы подразделяются также на идеальные, предельно разбавленные и концентрированные.

**Идеальные растворы** – это системы, в процессе образования которых отсутствуют тепловые и объемные эффекты (т.е.  $\Delta H_p = 0$ ,  $\Delta V_p = 0$ ). Идеальные растворы не существуют в действительности, однако к ним

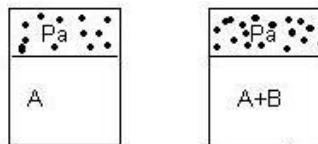
близки разбавленные растворы, а точнее предельно разбавленные. Концентрация растворенного вещества в разбавленном растворе бесконечно мало, поэтому взаимодействием между его молекулами можно пренебречь. Эти растворы описываются закономерностями, справедливыми для идеальных растворов.

**Неидеальные растворы** не подчиняются закономерностям идеальных и предельно разбавленных. Однако, введя вспомогательные величины, свойства неидеальных растворов тоже можно выразить через закономерности идеальных растворов.

## 2. Коллигативные свойства растворов твердых веществ в жидкостях

### 2.1. Давление насыщенного пара над раствором

Рассмотрим давление насыщенного пара над чистым растворителем  $P_A^o$  и над раствором  $P_A$



$$P_A = N_A \cdot P_A^o \text{ - Закон Рауля.}$$

Давление насыщенного пара растворителя над раствором равно произведенного его давления над чистым растворителем на его мольную долю.

$$N_B = 1 - N_A, \text{ тогда } \frac{(P_A^o - P_A)}{P_A^o} = N_B$$

Разность  $(P_A^o - P_A)$  – характеризует понижение давления насыщенного пара над раствором, а отношение  $\frac{(P_A^o - P_A)}{P_A^o}$  – относительное понижение давления насыщенного пара.

Закон Рауля можно ещё сформулировать так:

**Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.**

## 2.2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов

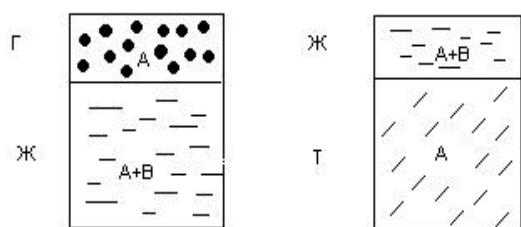
Из опыта известно, что температура замерзания раствора ниже, чем чистого растворителя (соль на льду – лёд тает), также и температура кипения растворов выше, чем чистого растворителя. Разницу этих температур обозначим:  $\Delta T_3$  – понижение температуры замерзания;

$\Delta T_{\text{кип}}$  – повышение температуры кипения.

$$\Delta T_{\text{кип}} = \Delta T_{\text{кип}}^p - \Delta T_{\text{кип}}$$

$$\Delta T_3 = -\Delta T_3 - \Delta T_3^p,$$

где  $T_{\text{кип}}$ ,  $T_3$  – для растворителя;  $\Delta T_{\text{кип}}^p$ ,  $\Delta T_3^p$  – для раствора



По сравнению с чистым растворителем у раствора наблюдается повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  и понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$ .

Понижение температуры замерзания раствора объясняется тем, что растворенное вещество препятствует кристаллизации растворителя, т.е. переходу из жидкого в твердое состояние.

Повышение температуры кипения происходит вследствие присутствия в растворе нелетучего растворенного вещества, которое понижает давление пара растворителя. Поэтому давление пара над раствором будет достигнуто при более высокой температуре, чем при температуре кипения чистого растворителя.

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{\Delta \dot{H}_v} \cdot \dot{N}_A \cdot \tilde{M}$$

$T_{\text{кип}}$  – температура кипения растворителя;

$\Delta H_u$  – мольная энтальпия испарения растворителя;

$M_A$  – молярная масса растворителя;

$C_m$  – моляльная концентрация растворенного вещества.

$$E = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta \hat{H}_{\text{пл}}} \cdot \dot{I}_A,$$

$E$  – эбуллиоскопическая постоянная для данного растворителя, не зависит от природы растворенного вещества.

$$\text{Или } \Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \quad E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

$$E_{\text{бензол}} = 5,12 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

Размерность  $E$ : К · кг/моль

Для понижения температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_3 = \frac{RT_3^2}{\Delta \hat{H}_3} \cdot M_A \cdot C_m$$

$\Delta T_3$  – температура замерзания растворителя

$\Delta \hat{H}_3$  – мольная энтальпия замерзания (плавления) растворителя;

$C_m$  – моляльная концентрация растворенного вещества.

$$K = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta \hat{H}_{\text{пл}}} \cdot \dot{I}_A - \text{криоскопическая постоянная} \quad [\text{К} \cdot \text{кг/моль}]$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

$$K_{\text{фенол}} = 7,27 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

$$\Delta T_3 = K \cdot C_m$$

На основе этих зависимостей разработаны физико-химические методы исследования состава и свойств растворов нелетучих веществ. Эти методы получили название: эбуллиоскопия (по измерению  $T_{\text{кип}}$ ) и криоскопия (измерение  $T_3$ ).

Рассмотрим определение этими методами молекулярной массы растворенного вещества.

Моляльность раствора  $C_m$  определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Обозначим  $g$  – масса растворенного вещества,

$G$  – масса растворителя.

$1000g / M \cdot G$  – число молей растворенного вещества, содержащееся в 1000 г

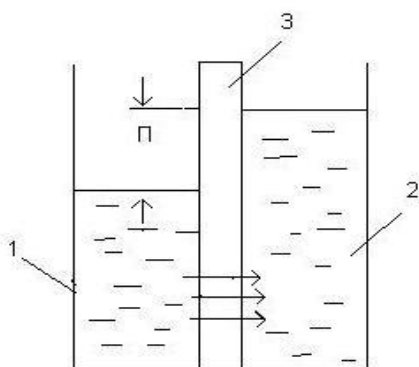
растворителя.

$$M = \frac{1000 \cdot \hat{E} \cdot g}{G \cdot \Delta T_c} \quad \text{и} \quad M = \frac{1000 \cdot \hat{A} \cdot g}{G \cdot \Delta \hat{e}''}$$

**К** и **Е** – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянная. Экспериментально легче определять температуру замерзания растворов.

### 2.3. Осмос и осмотическое давление.

В сосуд, разделённый полупроницаемой перегородкой (мембраной) [3] помещены раствор [2], а с другой стороны – чистый растворитель [1]. Мембрана может пропускать молекулы растворителя и задерживать молекулы растворенного вещества. (Впервые в 1748 г. А. Нолле наблюдал это явление).



*чистый растворитель [1], раствор [2], мембрана [3]*

Концентрация растворителя по обе стороны будет неодинакова.  $C_2 < C_1$ . Поэтому растворитель из области более высокой концентрации будет самопроизвольно перемещаться в область меньшей концентрации. Это перемещение растворителя на рисунке показано стрелками.

**Осмос – это самопроизвольный процесс перехода растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану) из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный.**

Разность между уровнями жидкостей 1 и 2, при которой прекращается переход растворителя, определяет величину **осмотического давления**.

Фактором интенсивности осмоса является превышение химического потенциала растворителя в области [1] над его химическим потенциалом в растворе в области [2].

Осмотическое давление обозначают  $\pi$  и выражают:  $\pi V = n \cdot R \cdot T$  – уравнение Вант -Гоффа (впервые измерил  $\pi$  немецкий физиолог Пфеффер).

Если концентрация  $C = \frac{n}{V}$ , то уравнение примет вид:

$$\pi = \tilde{N}RT,$$

где  $C$  –молярная концентрация растворенного вещества в растворе.

**Вывод:** уравнение Вант-Гоффа показывает, что осмос и вызванное им осмотическое давление зависят только от количества растворенного вещества, а не от его природы.

Это уравнение позволяет рассчитать осмотическое давление. Оно численно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос и восстановить одинаковый уровень жидкости раствора и растворителя, разделённых между собой полупроницаемой перегородкой.

### 3. Неидеальные растворы. Активность.

Большинство реальных жидких растворов не обладают свойствами идеальных. У неидеальных растворов концентрация перестаёт адекватно отражать состояние системы. Поэтому предложено концентрацию неидеальных растворов заменять на активность.

**Активность** (правильнее термодинамическая активность) – это условная эффективная концентрация, которая позволяет уравнения, характеризующие термодинамические свойства идеальных растворов, использовать для реальных растворов. Для растворов, неэлектролитов активность формально учитывает взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, а также другие факторы по которым реальные растворы



отличаются от идеальных (например, сольватацию, ассоциацию молекул). Все факторы учитываются в активности суммарно.

Активность раствора определяется природой компонентов и их концентрацией и зависит от  $T$  и  $\rho$ .

Активность связана с концентрацией через коэффициент активности:

$$a = \gamma_a \cdot C$$

$a$  – активность,  $C$  – молярная концентрация раствора,  $\gamma_a$  – коэффициент активности.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln C_i + RT \cdot \ln \gamma_{ai} \quad \text{– химический потенциал реального раствора.}$$

Коэффициент активности соответствует дополнительной работе, которую необходимо затратить при  $\rho, T = \text{const}$  для преодоления взаимодействия между частицами раствора при переносе 1 моля компонента идеального раствора в реальный раствор той же концентрации.

Коэффициент активности может быть как больше, так и меньше 1, а, следовательно, активность может быть как меньше, так и больше концентрации.

#### 4. Особенности водных растворов электролитов

**Электролиты** – это вещества, которые в жидком растворе подвергаются при взаимодействии с растворителем *электролитической диссоциации* – распаду на электрически заряженные частицы (ионы), способные к самостоятельному существованию.

Диссоциация электролитов наблюдается в полярных растворителях и зависит от их диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Чем выше  $\epsilon$ , тем полнее диссоциация. Основные теоретические положения электролитической диссоциации разработаны Аррениусом.

При растворении не все молекулы электролитов распадаются на ионы. Доля молекул, распадающихся на ионы, оценивается степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул растворенного вещества}}$$

$\alpha$  выражают в долях или %. Значение  $\alpha$  зависит от природы растворителя и электролита. В большинстве случаев, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше степень диссоциации.

По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые. Принято считать сильными электролитами те, у которых степень диссоциации больше 0,3 ( $\alpha > 0,3$ ), а слабыми, когда  $\alpha < 0,03$ .

Если  $0,3 < \alpha < 0,03$ , то это электролиты средней силы.

В результате электролитической диссоциации увеличивается число частиц, т.к. из одной молекулы образуются два иона. Если  $\alpha = 1$ , то в растворе будут находиться одни ионы.

Число частиц в растворе учитывается при помощи изотонического коэффициента  $i$ , который равен отношению числа частиц  $\Sigma n$  (ионов и молекул) в растворе к числу растворенных молекул  $n_3$ :

$$i = \frac{\Sigma n}{n_3}$$

$$i = 1 + \alpha \cdot (\beta - 1),$$

где  $\beta$  - число ионов, на которые диссоциирует электролит.

Изотонический коэффициент всегда больше 1 ( $i > 1$ ). При полной диссоциации бинарного электролита ( $\alpha = 1$ ,  $\beta = 2$ ),  $i = 2$ . Однако это наблюдается только для идеальных растворов. Для всех реальных растворов  $i < 2$ . В растворах слабых электролитов  $i$  незначительно превышает 1, например, для  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $i = 1,004$ , т.е.  $i$  определяет эффективное число частиц в растворе электролита и характеризует такие коллективные свойства

растворов электролитов, как повышение  $T_{\text{кип}}$ , понижение  $T_3$ , осмотическое давление и давление пара растворителя над раствором.

Для растворов электролитов:

$$\Delta T_{\kappa} = i \cdot E \cdot C_{\text{м}} \quad \text{и} \quad T_3 = i \cdot K \cdot C_{\text{м}},$$

где  $C_{\text{м}}$  – моляльность раствора

$$\pi = i \cdot c \cdot RT; \quad \frac{D_A^0 - D_A}{D_A^0} = i \cdot N_B - \text{закон Рауля для растворов}$$

электролитов.

С разбавлением растворов электролитов  $\alpha$  и  $i$  могут увеличиваться.

## ЛЕКЦИЯ № 6

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы электролитов способны проводить электрический ток. Они характеризуются определённым удельным электрическим сопротивлением  $\underline{\underline{\rho}}$  ( $\underline{\underline{\rho}}$  - это сопротивление проводника длиной 1 м с поперечным сечением  $1\text{ м}^2$ ).

**Величина обратная удельному электрическому сопротивлению, есть удельная электропроводность растворов электролитов  $\kappa$  (каппа):**

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \text{или} \quad \sigma \quad (\text{иногда говорят «электрическая проводимость»})$$

**Удельная электропроводность  $\kappa$  характеризует электропроводность раствора электролита объемом  $1\text{ м}^3$ , заключенного между двумя электродами, которые расположены на расстоянии 1м и имеют площадь  $1\text{ м}^2$ .**

Удельное сопротивление любого проводника, в том числе и раствора электролита, определяется:

$$\rho = \frac{RB}{l} \quad -$$

$R$  – общее сопротивление проводника, Ом

$B$  – поперечное сечение,  $\text{м}^2$

$l$  – длина, м

Поэтому единицей измерения удельного сопротивления –  $[\text{Ом} \cdot \text{м}]$ , а удельной электропроводности –  $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$ .

Единицу обратную Ому, называют сименс  $[\text{См}]$ .

Тогда удельная электропроводность будет измеряться в  $[\text{См}/\text{м}]$ .

В  $1\text{ м}^3$  раствора разных электролитов при определении удельной электропроводности содержится различное количество растворенного вещества, что не позволяет сопоставлять значения удельной электропроводности растворов разных электролитов. Поэтому введено понятие мольной электропроводности  $\underline{\underline{\lambda}}$ : это электропроводность 1 моля

раствора электролита, заключенного между двумя пластинами, расположенными на расстоянии 1м. Значения мольной электропроводности разных электролитов уже можно сопоставлять.

Между мольной и удельной электропроводностью существует связь:

$$\lambda = \frac{\kappa}{\tilde{N}}$$

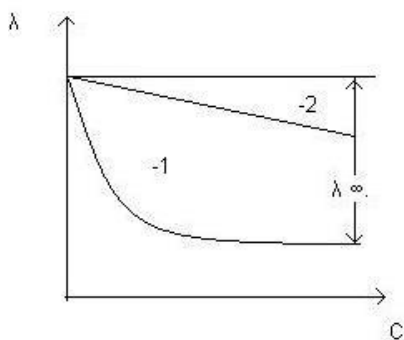
$\lambda$  – измеряется в [См·м<sup>2</sup>/моль].

Электропроводность зависит от температуры и концентрации раствора электролита. При повышении температуры увеличивается скорость движения ионов и возрастает электропроводность. С повышением концентрации для сильных электролитов уд. электропроводность повышается, но до определённого предела (~5 моль/л), а затем начинает уменьшаться. Для слабых электролитов резкой зависимости уд. электропроводности от концентрации не наблюдается, т.к. ионов в растворе мало.

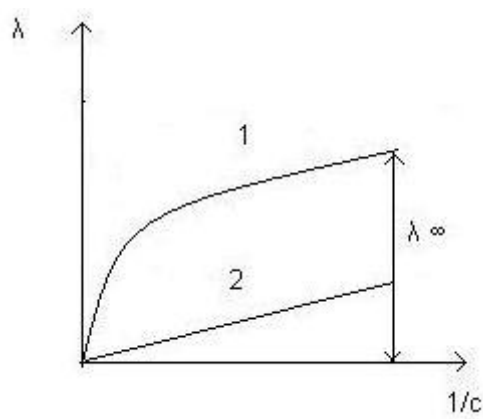
Мольная электропроводность в отличие от удельной с ростом концентрации сильных электролитов изменяется незначительно, однако в растворах слабых электролитов эти изменения довольно существенны.

Мольная электропроводность при бесконечном разбавлении обозначается:  $\lambda_{\infty}$ . Величину разбавления можно представить величиной  $1/c$

$$\lambda \rightarrow \lambda_{\infty} \text{ при } 1/c \rightarrow \infty$$



1- слабые электролиты;  
2- сильные электролиты



$\lambda_{\infty}$  – предельная минимальная электропроводность. Она характерна для предельно разбавленных растворов слабых и сильных электролитов.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad - \text{Закон Кольрауша.}$$

### Подвижность ионов и числа переноса

Мольная электропроводность определяется ионами, которые образуются в растворе электролитов, и складывается из мольных проводимостей катионов  $\underline{\lambda}^{+}$  и анионов  $\underline{\lambda}^{-}$ .

Эти величины называют также подвижностью ионов или ионной электропроводимостью.

Подвижность ионов пропорциональна абсолютной скорости движения катионов  $\underline{v}^{+}$  и анионов  $\underline{v}^{-}$  (их ещё называют абсолютной подвижностью ионов).

$$\lambda = \alpha \cdot F (v^{+} + v^{-}),$$

где  $\lambda$  – мольная электропроводность;  $\alpha$  – степень диссоциации;  $F$  – постоянная Фарадея ( $F = 96485$  Кл/моль).

Абсолютная подвижность ионов характеризует скорость движения ионов под действием внешнего электрического поля в расчете на единицу напряженности этого поля и измеряется [ $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ] или [ $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ].

При бесконечном разбавлении электролита:

$$\lambda_{\infty} = F (v_{\infty}^{+} + v_{\infty}^{-}), \text{ т.к. } \alpha = 1$$

$v_{\infty}^{+}$ ,  $v_{\infty}^{-}$  – абсолютные подвижности ионов при бесконечном разбавлении.

$\lambda^+ = F \cdot v^+$  ,  $\lambda^- = F \cdot v^-$  , где  $\lambda^+$  и  $\lambda^-$  ионные электропроводности.

**Скорость движения ионов зависит от размеров ионов и окружающей ионы сольватной оболочки. С ростом размеров ионов и по мере повышения степени их сольватации подвижность ионов снижается. Подвижность многовалентных ионов зависит от их валентности; её относят к единице валентности.**

Ионы  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) и  $OH^-$  - имеют относительно высокую подвижность.

$$\lambda = \alpha (\lambda^+ + \lambda^-)$$

В предельно разбавленных растворах:  $\alpha \rightarrow 1$

$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-$  – закон Кольрауша или закон независимости

движения ионов при бесконечном разбавлении.

$\lambda_{\infty}^+$  и  $\lambda_{\infty}^-$  - подвижность катионов и анионов при бесконечном разбавлении.

В связи с разной скоростью движения ионов доля электричества, переносимая ими, будет различной. Эту долю и называют *числом переноса* ( $t^+$ ,  $t^-$ )

**Число переноса** – это отношение абсолютной скорости движения катиона или аниона к суммарной скорости движения катиона и аниона, т.е.:

$$t^+ = \frac{v^+}{v^+ + v^-} \quad \text{и} \quad t^- = \frac{v^-}{v^+ + v^-} \quad \text{или} \quad t^+ = \frac{\lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \quad \text{и} \quad t^- = \frac{\lambda^-}{\lambda^+ + \lambda^-}$$

$$\text{или} \quad t^+ = \frac{\lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-} = \frac{\lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}} \quad \text{и} \quad t^- = \frac{\lambda_{\infty}^-}{\lambda_{\infty}}$$

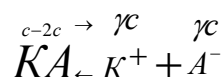
Суммарная доля электричества, переносимая электролитом, остается неизменной:  $t^+ + t^- = 1$

### Сильные и слабые электролиты

Для слабых электролитов степень диссоциации равна отношению мольной электропроводности при данной концентрации к мольной электропроводности при бесконечном разбавлении:

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

Слабый электролит КА:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\hat{E}^+] \cdot [\hat{A}^-]}{\hat{E}\hat{A}}$$

Если  $\alpha \ll 1$ , то  $K_{\text{дис}} = \gamma^2 c$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} - \text{закон разбавления Освальда}$$

(с уменьшением концентрации электролита  $\alpha$  увеличивается).

Для слабых электролитов  $\alpha$  можно выразить через мольную электропроводность. Тогда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 \cdot \tilde{n}}{\lambda_{\infty}^2}.$$

По значению электропроводности можно определить константу диссоциации слабых электролитов.

Поведение сильных электролитов в растворе резко отличается от поведения слабых электролитов. В растворах сильных электролитов образуется много ионов. Поэтому возникает взаимодействие между противоположно заряженными ионами за счет электростатических сил. Каждый ион в растворе окружен ионами противоположного знака. Одновременно ионы сольватируются (гидратируются в водных растворах) молекулами растворителя. В растворах с высокой концентрацией может происходить ассоциация ионов. Мольная электропроводность сильных электролитов медленно изменяется с изменением концентрации электролита, т.к. это вызвано торможением ионов во внешнем электрическом поле, вследствие электростатического взаимодействия ионов.

Растворы сильных электролитов больше отличаются от идеальных растворов, чем растворы неэлектролитов и растворы слабых электролитов.

Активность электролитов определяется активностью ионов  $\underline{a}^+$  и  $\underline{a}^-$ :

$$a^+ = \gamma_{\alpha}^+ \cdot \tilde{N}^+ \quad \text{и} \quad a^- = \gamma_{\alpha}^- \cdot \tilde{N}^-,$$

где  $\gamma_{\alpha}^+$ ,  $\gamma_{\alpha}^-$  - коэффициенты активности для катионов и анионов;

$c^+$ ,  $c^-$  - молярные концентрации катионов и анионов.



Активность раствора электролита:  $a_{\pm} = \gamma_{\alpha}^{\pm} \cdot c^{\pm}$ .

**Средний коэффициент активности  $\gamma_{\alpha}^{\pm}$  можно определить по ионной силе раствора I. Средний коэффициент активности электролита в разбавленных растворах зависит от ионной силы раствора и не зависит от природы ионов в растворе.**

Ионная сила I смеси электролитов равна полусумме произведения концентрации на квадрат заряда Z ионов:  $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$

Эта зависимость между  $\gamma_{\alpha}^{\pm}$  и I соблюдается довольно точно при концентрации электролита 0,01-0,02 моль/л.

По теории Дебая-Хюккеля:  $\lg \gamma_{\alpha}^{\pm} = - [Z^+ Z^-] \cdot A \sqrt{I}$

A = 0,509 для разбавленного водного раствора при 25°C

### **Кондуктометрия**

Вещества, способные проводить электрический ток, принято делить на две группы: **проводники первого рода** (металлы и их сплавы), в которых носителями электрических зарядов служат электроны, и **проводники второго рода** (растворы и расплавы электролитов), в которых перенос электрических зарядов осуществляется ионами. К проводникам второго рода относятся, в частности, различные водные растворы электролитов, имеющие биологическое значение.

**Кондуктометрия – это физико-химический метод исследования различных систем, основанный на их электрической проводимости.** Кондуктометрия находит применение в биохимических, физиологических, санитарно-гигиенических и клинических исследованиях. Этот метод используют для определения общего содержания и состояния электролитов в различных биологических объектах: плазме и сыворотке крови, желудочном соке, моче, тканевой жидкости. Кондуктометрическое титрование широко применяют для количественного определения кислот, оснований и солей в

различных жидкостях, в том числе и биологического происхождения. Кондуктометрия является одним из наиболее точных методов измерения констант диссоциации физиологически важных электролитов, изоэлектрических точек аминокислот, пептидов и белков.

**Сущность всех кондуктометрических методов сводится к измерению удельной электрической проводимости  $\kappa$  (каппа) растворов электролитов с помощью прибора, называемого кондуктометром.**

Электрическая проводимость раствора одного и того же вещества зависит от его концентрации в растворе. Поэтому для сравнения способности различных электролитов проводить электрический ток используют молярную электрическую проводимость  $\lambda$  (лямбда), которая равна:

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

где  $\lambda$  – молярная электрическая проводимость,  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ ;

$\kappa$  – удельная электрическая проводимость,  $\text{См}/\text{м}$ ;

$C$  – молярная концентрация вещества,  $\text{моль}/\text{л}$ .

С ростом разбавления электролита молярная электрическая проводимость увеличивается и стремится к максимальному значению, называемому предельной электрической проводимостью  $\lambda_{\infty}$ , которую можно рассчитать по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-},$$

где  $\lambda_{\infty}^{+}$  и  $\lambda_{\infty}^{-}$  – предельные молярные подвижности катиона и соответственно аниона, которые приводятся в справочных таблицах.

## Лекция № 7

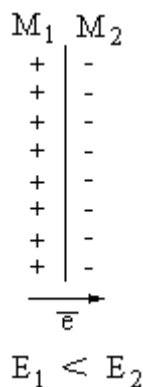
# Электродные процессы и электродвижущая сила

При контакте двух конденсированных тел, в том числе растворов электролитов, с металлической поверхностью возникает электрический потенциал на границе раздела фаз. Этот потенциал характеризует величину электродвижущей силы (ЭДС). Зная ЭДС, можно определить работу гальванического элемента и уменьшить причину коррозионных процессов.

### 1. Механизм возникновения электрического потенциала.

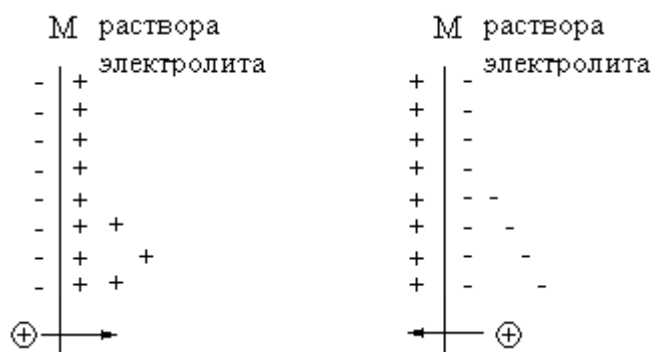
Потенциалы делят на контактные, электродные и диффузионные.

Контактные потенциалы ( $E_k$ ) возникают на границе соприкосновения двух тел в результате перехода свободных электронов из одного тела в другое. Например, при контакте двух металлов  $M_1$  и  $M_2$  электроны металла с меньшей работой выхода  $E$  (количество энергии, необходимое для вывода электрона из вещества) будут переходить к металлу с большей работой выхода. При этом металл, из которого выбыл электрон, заряжается положительно, а другой – отрицательно.



Электродные потенциалы ( $E_e$ ) возникают на границе металла с раствором электролита.

При погружении металла в раствор электролита, чаще всего в раствор соли этого металла, происходит переход ионов в раствор и наоборот. Возникает разность потенциалов между электродом и раствором электролита.



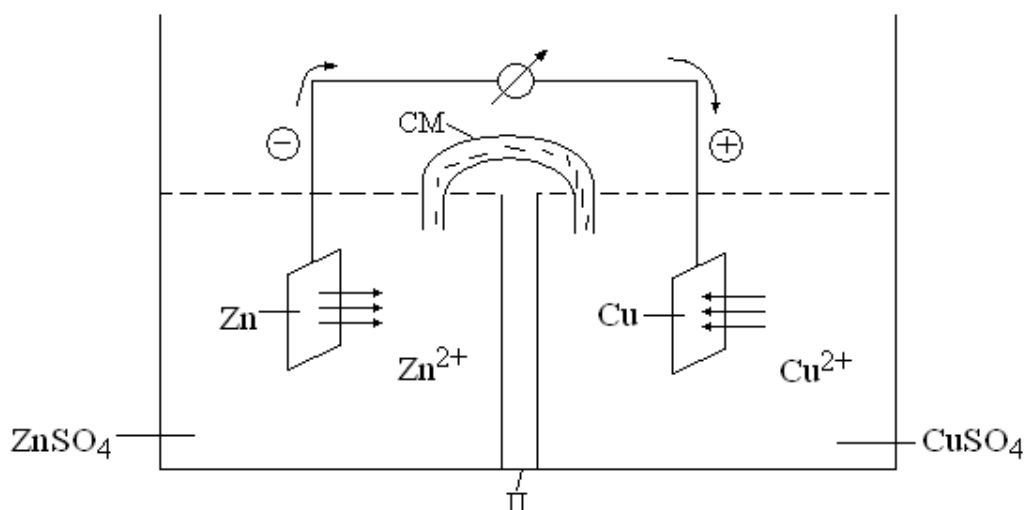
Образуется двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из слоя ионов на поверхности металла и слоя противоионов, находящегося в растворе у поверхности металла.

Диффузионный потенциал ( $E_d$ ) возникает на границе соприкосновения разных электролитов или двух растворов, содержащих один и тот же электролит разной концентрации. Потенциал возникает вследствие диффузии ионов из более концентрированного в менее концентрированный раствор. Диффузные потенциалы обычно невелики (не превышают сотых долей вольта).

## 2. Устройство и работа гальванического элемента

**Гальванический элемент** – это устройство, в котором химическая энергия превращается в электрическую. Он является источником получения электрического тока. Работа гальванического элемента количественно определяется **электродвижущей силой** (ЭДС) и зависит от потенциалов на границе раздела фаз.

Гальванический элемент состоит из двух электродов: анода и катода. Его устройство и принцип работы рассмотрим на примере элемента Якоби – Даниэля.



В этом элементе используют медный и цинковый электроды. Каждый электрод помещен в раствор своей соли. Емкости разделены перегородкой.

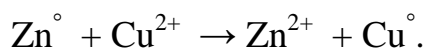
При замыкании цепи гальванического элемента происходят следующие реакции.

На цинковом электроде:  $\text{Zn}^\circ - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

На медном электроде:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^\circ$ .

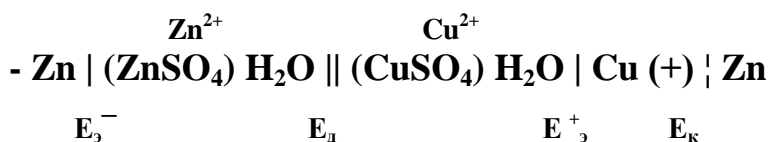
Ионы цинка из электрода переходят в раствор, на электроде избыток электронов, поэтому цинковая пластинка заряжается отрицательно и является анодом. Ионы меди из раствора осаждаются на медном электроде, который приобретает положительный заряд и является катодом.

Окислительно – восстановительная реакция, протекающая в элементе Якоби – Даниэля:



Между двумя растворами – сульфата меди и сульфата цинка – находится солевой мостик.

Характерной особенностью любого гальванического элемента является образование электрохимической цепи – последовательной совокупности всех скачков потенциалов на различных поверхностях раздела, отвечающих данному гальваническому элементу.



$E_3^-$  и  $E_3^+$  – электродные потенциалы;

$E_d$  – диффузионный потенциал;

$E_k$  – контактный потенциал.

Солевой мостик позволяет устранить диффузионный потенциал.

Важнейшей характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС – это предельная разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз в разомкнутой цепи элемента.

ЭДС разомкнутого гальванического элемента равна алгебраической сумме скачков потенциалов на границе раздела фаз:

$$E = | E_3^- + E_d + E_3^+ + E_k |.$$

Диффузионным потенциалом при наличии солевого мостика можно пренебречь. Контактный потенциал незначителен. Поэтому:

$$E = | E_3^- + E_3^+ | \text{ или } E = | E_3^+ - E_3^- |.$$

ЭДС является количественной характеристикой работы гальванического элемента, она показывает, насколько полно осуществляется процесс перехода химической энергии в электрическую. Принято считать, что ЭДС всегда положительна.

При работе гальванического элемента на каждом электроде растворяется или выделяется  $n$  молей вещества, а по закону Фарадея во внешней цепи протекает  $nF$  кулонов электричества, где  $F = 96500$  Кл/ моль.

Для равновесного обратимого и самопроизвольного процесса, протекающего в гальваническом элементе при постоянных  $T$  и  $p$ , уменьшение энергии Гиббса равно максимально полезной работе. Эта работа эквивалентна электрической энергии, равной  $n \cdot F \cdot E$ , получаемой при работе гальванического элемента. Поэтому:

$$- \Delta G = W'_m = n \cdot F \cdot E$$

$$E = - \frac{\Delta G}{nF}$$

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

$K_p$  - константа равновесия химической реакции при переходе химической энергии в электрическую.

Для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе в общем виде:



Зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации веществ, участвующих в реакции, определяется уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}$$

где:

$a_A, a_B, a_C, a_D$  – активности веществ A, B, C, D;

$E^{\circ}$  - стандартная ЭДС гальванического элемента при  $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$  моль/л;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, К;

$n$  – число электронов, участвующих в процессе;

$F$  – постоянная Фарадея.

Для 298 К можно записать это выражение:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{nF} \lg \frac{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}$$

ЭДС гальванического элемента изменяется в зависимости от температуры. Это изменение характеризуют температурным коэффициентом ЭДС:  $dE/dT$  или  $\Delta E/\Delta T$ .

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -nFE + nFT \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta S = nF \cdot \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta H = nF \left( T \frac{dE}{dT} - E \right)$$

Если  $\frac{dE}{dT} > 0$ , то  $\Delta H > 0$ , гальванический элемент работает с поглощением теплоты, а процесс будет эндотермическим.

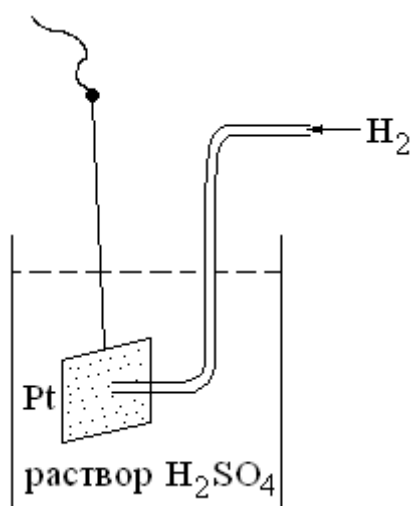
Если  $\frac{dE}{dT} < 0$ , то  $\Delta H < 0$ , гальванический элемент работает с выделением теплоты, и процесс будет экзотермическим.

### 3. Стандартные электродные потенциалы

Электродный потенциал  $E$ , определяется разностью электрического потенциала между электродом и находящимся с ним в контакте раствором электролита.

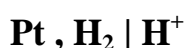
Абсолютные значения электродного потенциала определить невозможно. Необходимо выбрать точку отсчета, т.е. выбрать такой электрод, который будет считаться стандартным или электродом сравнения.

Таким образом, для измерения электродного потенциала любого электрода его соединяют с другим стандартным электродом, потенциал которого принят за нуль.

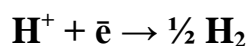


В качестве такого электрода сравнения принят водородный электрод. Он состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем высокодисперсной платины («платиновой чернью»), погруженной в раствор серной кислоты с  $a_{H^+} = 1$  моль/л. К пластинке подается газообразный осушенный водород при давлении 1 атм =  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

Схематично водородный электрод:



На поверхности раздела фаз протекает следующая реакция:



Электродный потенциал водородного электрода равен:



$$E_{H_2} = E_{H^+}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

где  $E_{H^+}^{\circ}$  - стандартный потенциал водородного электрода.

$E_{H^+}^{\circ} = 0$  при активности ионов  $H^+$ , равной 1, и  $P_{H_2} = 1$  атм. при  $T = 298$  °К (25°C).

Для условий, отличных от стандартных

$$E_{H_2} = 0.059 \lg \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

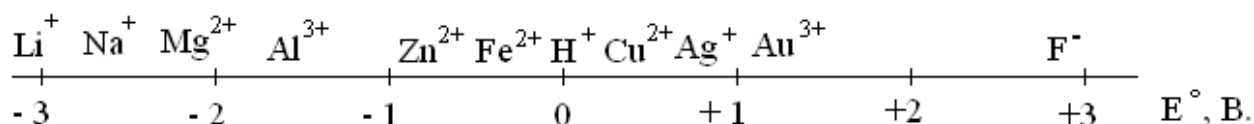
Стандартные потенциалы всех электродов  $E^{\circ}$  рассматриваются по отношению к стандартному потенциалу водородного электрода, т.е. величина  $E_{H^+}^{\circ}$

**Электродные потенциалы определяют по ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и водородного электрода.**

Стандартный электродный потенциал данного электрода равен его потенциалу по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода. При этом электродному потенциалу приписывается знак заряда по отношению к потенциалу водородного электрода.

Значения стандартных электродных потенциалов по отношению к стандартному потенциалу водородного электрода, расположенные в определенной последовательности, образуют ряд напряжений.

Фрагмент ряда:



Электрод:	$Li^+/Li$	$Al^{3+}/Al$	$Zn^{2+}/Zn$	$H^+/H_2$	$Cu^{2+}/Cu$	$F^-/F_2$
$E^{\circ}$ , В	-3.04	-1.66	-0.763	0	+0.337	+2.87

Стандартная ЭДС гальванического элемента Якоби – Даниэля будет равна:

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

Для электродов, расположенных левее водородного в ряду напряжений, характерна реакция окисления. Если электрод расположен правее водородного электрода в ряду напряжений, идет реакция восстановления.

#### 4. Электроды, электрохимические цепи и химические источники тока

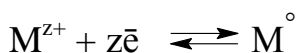
Электроды, из которых формируют гальванические элементы, условно классифицируют на электроды I, II, III рода. Также еще различают окислительно – восстановительные или редокс – электроды.

К электродам первого рода относятся металлы и неметаллы, погруженные в раствор, который содержит их ионы:

$M^{z+}/M$  – металл, погруженный в раствор своей соли  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

$A^{z+}/A$  – неметалл, например,  $\text{Se}^{2-}/\text{Se}$ .

Реакция на границе раздела металл-раствор:



$$E_{M^{z+}/M} = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0.059}{z} \lg a_{M^{z+}}$$

Электроды первого рода могут быть обратимыми относительно катионов и анионов.

Электроды второго рода – это системы, в которых металл электрода покрыт слоем его малорастворимого соединения и погружен в раствор хорошо растворимой соли, содержащий тот же анион.

Например: каломельный и хлорсеребряный электроды. Хлорсеребряный электрод состоит из серебра, покрытого малорастворимой солью  $\text{AgCl}$ , в среде раствора  $\text{KCl}$ .

Схема электрода:  $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$



Если используется насыщенный раствор хлорида калия, то  $E$  этого электрода равен 0,22 В при 25°C.

К электродам третьего рода относятся системы из металла, который контактирует с двумя малорастворимыми солями. В результате химической реакции менее растворимая соль превращается в более растворимую.

Например, свинцовый электрод, находящийся в контакте с двумя малорастворимыми солями:

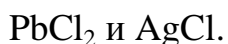
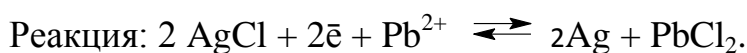


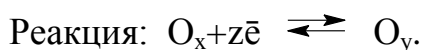
Схема электрода:  $\text{Pb}^{2+} / \text{PbCl}_2, \text{AgCl}$ .



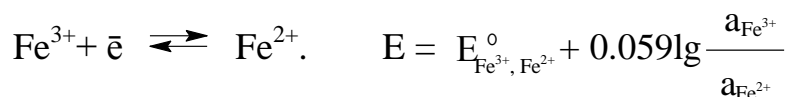
Хлорид серебра в ходе химической реакции превращается в более растворимую соль  $\text{PbCl}_2$ .

В особую группу выделяют электроды, у которых потенциалообразующие реакции проходят без участия материала самого электрода, то есть окислительно – восстановительная реакция идет в растворе электролита без участия металла. Электроды только осуществляют передачу электронов. Такие электроды называют окислительно – восстановительными или редокс – электродами. В качестве электрода используют инертный материал, например платину.

Схема электрода:  $\text{O}_x, \text{O}_y / \text{Pt}$ .



Например:  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$ .



Элемент Якоби – Даниэля, рассмотренный ранее, является примером электрохимических цепей.

Различают два вида цепей: химические и концентрационные.

Химические цепи состоят из электродов, потенциалообразующие химические реакции которых различны, а их ЭДС определяется равенством:

$$E = E_+^0 - E_-^0,$$

Химические цепи реализуются в различных источниках тока ( гальванические элементы и аккумуляторы ).

Концентрационные электрохимические цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалобразующими реакциями, которые отличаются друг от друга активностями растворов. Концентрационные цепи могут образоваться при контакте двух растворов электролитов с различной активностью ионов, что обусловлено возникновением диффузионного потенциала на границе двух электролитов. Кроме того, в концентрационных электрохимических цепях используют один электролит, но различные электроды.

Гальванические элементы и аккумуляторы – это химические источники тока ( ХИТ ). Особенностью гальванического элемента является однократное использование веществ, участвующих в химической реакции. Работоспособность аккумуляторов может быть восстановлена путем их зарядки.

Эффективность работы ХИТ зависит от значения электродных потенциалов пары. Предельная разность потенциалов ( приблизительно 5В ) имеет пара Li – F. В выпускаемых промышленностью ХИТ окислителями служат чаще PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, а восстановителями – Zn, Pb, Cd, Li, Fe.

## **5. Направление окислительно-восстановительного процесса**

Возможность самопроизвольного протекания любого процесса можно предсказать, рассчитав значение изменения энергии Гиббса. В случае ОВР значение  $\Delta E$  и  $\Delta G$  связаны формулой:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

ЭДС любого гальванического элемента положительна, так как в нем идет самопроизвольный процесс, а, следовательно, энергия Гиббса отрицательна.

В случае если  $\Delta G > 0$ , энергия Гиббса принимает отрицательное значение, и возможно самопроизвольное протекание окислительно-восстановительной реакции. Если  $\Delta G < 0$ , процесс невозможен, и самопроизвольно будет идти обратная реакция,  $\Delta G$  которой будет иметь равное по величине и обратное по знаку значение.

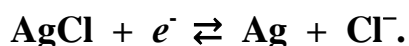
## 6. Потенциометрия

Измерение ЭДС гальванического элемента можно использовать для определения активности (концентрации) ионов в растворе. На практике широко применяется метод анализа, основанный на измерении ЭДС, который называется **потенциометрией**.

**Потенциометрия** – это физико-химический метод анализа, основанный на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения и индикаторного электрода, погруженных в исследуемый раствор.

**Электродом сравнения** называется электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций. В качестве электрода сравнения можно использовать стандартный водородный электрод, потенциал которого принят за ноль при любой температуре. Однако этот электрод неудобен в работе, поэтому чаще используют хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем малорастворимого хлорида серебра  $\text{AgCl}$  и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия  $\text{KCl}$ . Контакт внутреннего раствора с исследуемым обеспечивается солевым мостиком. На межфазной границе устанавливается равновесие:



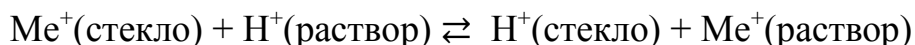
При постоянной концентрации хлорид-анионов (например, при использовании насыщенного раствора  $\text{KCl}$ ) равновесный потенциал хлорсеребряного электрода имеет постоянное значение и при температуре

25°C составляет +0,197 В.

**Индикаторными электродами, как правило, служат ионоселективные электроды, действие которых основано на возникновении мембранного потенциала на мембране, обладающей избирательной селективностью к определяемому иону.** Такие электроды содержат раствор с постоянной активностью определяемого иона и внутренний электрод сравнения (обычно хлорсеребряный электрод). Контакт этого раствора с исследуемым раствором осуществляется через ионоселективную мембрану. Возникающие на обеих сторонах мембраны потенциалы, согласно уравнению Нернста, прямо пропорциональны логарифму активности анализируемого иона во внутреннем и исследуемом растворах.

**Индикаторным электродом называется электрод, потенциал которого зависит только от активности (концентрации) анализируемых ионов.** Например, водородный электрод можно использовать для измерения рН. Наиболее часто используемым ионоселективным электродом является **стеклянный электрод.** Он представляет собой трубку, заканчивающуюся тонкостенной стеклянной мембраной в виде шарика. Мембрана чувствительна к определенному виду ионов. Внутри трубки находится раствор, содержащий данный вид ионов, в который погружен внутренний электрод сравнения.

Чаще всего используется стеклянный электрод, селективный по отношению к ионам  $H^+$ ; с его помощью определяют рН раствора. На каждой границе раздела «стекло – раствор» происходит обмен катионами щелочного металла и водорода:



Разность потенциалов на поверхностях мембраны зависит от активности ионов  $H^+$  в исследуемом растворе, т.к. внутренний раствор имеет постоянную активность этих ионов.

Приборы для измерения величины рН называются иономерами или рН-метрами, которые с высокой точностью измеряют ЭДС полученной гальванической цепи и преобразуют ее значение в шкалу рН.

В настоящее время разработаны электроды, селективные к различным катионам и анионам. С их помощью определение концентрации соответствующих ионов в растворе производится быстро и точно.

## Лекция № 8

# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

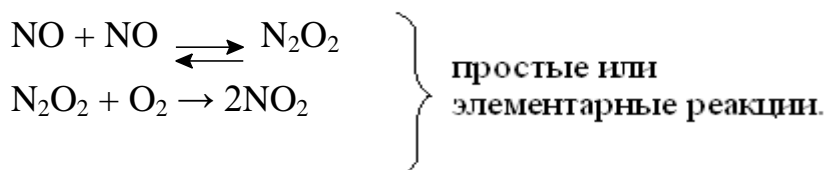
Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических и биохимических процессов и их зависимость от различных факторов, позволяющих ускорить или замедлить ход реакций.

### 1. Основные представления химической кинетики

В ходе химической реакции исходные вещества превращаются в продукты реакции. Химические реакции часто бывают сложными и состоят из нескольких стадий.

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  – сложная реакция.

Реакция протекает в две стадии:



$\text{N}_2\text{O}_2$  – промежуточное вещество.

Любая химическая реакция будет протекать при условии, что взаимодействующие молекулы реакционноспособны, т.е. обладают определенным запасом энергии.

В зависимости от формы энергии, необходимой для активации молекул, различают термические, фотохимические и радиационно – химические реакции (используют для активации молекул тепло, световое излучение или облучение радиоактивными частицами).

Кроме того, различают гомогенные и гетерогенные химические реакции. Гомогенные реакции – протекают в одной фазе; гетерогенные – на границе Т – Г, Т – Ж, Т – Т, Ж – Г, Ж – Ж. Скорость и механизм гетерогенных реакций определяются не только реакционной



способностью веществ, но и процессами, которые протекают на границе раздела фаз.

## 2. Скорость химических реакций.

Скорость химических реакций ( $v$ ) – это количество вещества, прореагировавшего за единицу времени в единице объема.

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau},$$

где  $dn$  – изменение количества вещества;

$d\tau$  – изменение времени;

$V$  – объем системы.

т.к.  $n/V = c$ , то 
$$v = \frac{dc}{d\tau}$$

Скорость гомогенной реакции, идущей при постоянном объеме, есть изменение концентрации компонента в единицу времени.

Единица измерения  $v$  [моль/л·с].

$$\frac{dc}{d\tau}$$

Если концентрация со временем уменьшается, то производная берется со знаком минус (-) и наоборот, так как скорость принято всегда считать положительной величиной. Поэтому:

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

## 3. Молекулярность и кинетические уравнения химических реакций. Порядок реакции

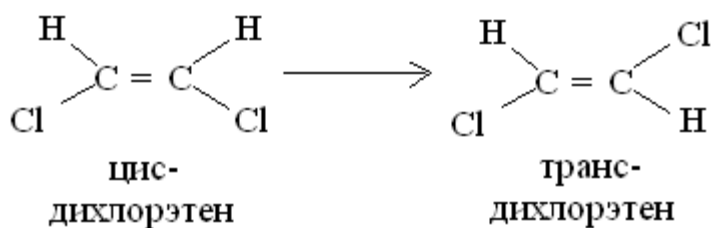
Химические реакции классифицируют по молекулярности и порядку реакции.

Молекулярность химической реакции определяется числом частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов), одновременно участвующих в элементарном химическом акте. Молекулярность определяет одновременное участие частиц в химической реакции. Ее нельзя

отождествлять со стехиометрическими коэффициентами сложной химической реакции. Различают моно-, би-, и тримолекулярные реакции.

Тримолекулярные реакции встречаются крайне редко, т.к. вероятность одновременного столкновения и взаимодействия трех молекул слишком мала. Пример:  $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

В мономолекулярных реакциях участвует одна частица – это реакции изомеризации и разложения. Например:



В бимолекулярной реакции участвуют две частицы.

Для простых гомогенных реакций зависимость между скоростью химической реакции и концентрацией реагирующих веществ выражается при помощи закона действующих масс (установлен норвежскими учеными Гульдбергом и Ваге (1864-1867):

**при постоянной температуре скорость простых гомогенных реакций прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степени, равной стехиометрическому коэффициенту.**

В общем виде для химической реакции:



$$v = k \cdot c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b \cdot c_{\text{D}}^d,$$

где  $k$  – константа скорости реакции.

Это уравнение применимо для идеальных и разбавленных растворов. Для реальных растворов вместо концентрации используют активность. Тогда,

$$v = k \cdot a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b \cdot a_{\text{D}}^d.$$

Уравнения зависимости  $v$  от  $c$  и  $v$  от  $a$  называют кинетическими уравнениями. Величина  $k$  является постоянной при данной температуре. Если концентрации реагирующих веществ равны 1, то  $v = k$ . Константа скорости химической реакции показывает долю от общего числа молекул, вступивших в реакцию за определенное время при данной температуре, и численно равна скорости реакции, когда концентрации всех реагирующих веществ равны 1.

Различают частный и общий порядки.

Частный порядок реакции  $n_x$  – показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении одного из исходных веществ, участвующих в реакции. Для гомогенной простой реакции порядок по данному веществу есть стехиометрический коэффициент этого вещества в уравнении реакции.

Общий порядок реакции – сумма показателей степени всех исходных веществ в кинетическом уравнении.

Для реакции, записанной в общем виде, он равен:

$$n = a + b + d.$$

Различают реакции первого, второго и третьего порядка.

1. Реакции первого порядка  $n = 1$ :



2. Реакции второго порядка  $n = 2$ :



3. Реакции третьего порядка  $n = 3$ :



Константы скорости химических реакций различного порядка имеют разную размерность:  $n = 1$ , то  $[c^{-1}]$ ;  $n = 2$ , то  $[л/моль \cdot c]$ ;  $n = 3$ , то  $[л^2/моль^2 \cdot c]$ .

Для сложных реакций (многостадийных) общий порядок реакции не определяется суммой стехиометрических коэффициентов.

Молекулярность и порядок реакции могут совпадать, но могут и различаться. Они не совпадают в следующих случаях:

1. Для сложных реакций.
2. Для гетерогенных реакций.
3. Для реакций с избытком одного из реагирующих веществ.

Существуют реакции нулевого порядка, для которых скорость не зависит от концентрации реагирующих веществ, которая сохраняется постоянной в течение всей реакции. Кинетическое уравнение:  $v = k \cdot c^0$  или  $v = k$ .

#### 4. Кинетические уравнения реакций различного порядка

Кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

где  $c_0$  — начальная концентрация;

$c$  — текущая концентрация.

Время, в течение которого первоначальная концентрация исходного вещества снижается наполовину —  $c = c_0/2$ , называют временем или периодом полупревращения и обозначают  $\tau_{1/2}$ .

Для реакции первого порядка  $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}}$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции.

Если необходимо определить убыль концентрации  $x$  за время  $\tau$ , то

$$c = c_0 - x \text{ и } k:$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

Для простой реакции второго порядка в случае, когда реагируют одинаковые молекулы, кинетическое уравнение выглядит:

$$-dc/d\tau = k \cdot c^2$$

$$(c_0 - c) / c_0 \cdot c = k \cdot \tau$$

$$\tau_{1/2} = 1 / k \cdot c_0$$

$$k = 1 / k \cdot \tau_{1/2}$$

Для реакции второго порядка время полупревращения и константа скорости реакции обратно пропорциональны начальной концентрации исходного вещества  $c_0$ .

Если реагируют два различных вещества, то

$$k = \frac{1}{\tau (c_{01} + c_{02})} \cdot \ln \frac{c_{02} (c_{01} - x)}{c_{01} (c_{02} - x)}$$

$x$  – убыль концентрации.

## 5. Механизм химических реакций. Энергия активации

Механизм реакции – это совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в продукты реакции.

Элементарной стадией называют превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц в другие частицы.

Реагирующие частицы в процессе реакции используют только ту энергию, которой они располагают.

Частицы, которые способны участвовать в элементарном акте химического взаимодействия, должны обладать некоторой энергией, именуемой **энергией активации** и обозначаемой  $E^*$ .

**Энергия активации** – это избыточное количество энергии по сравнению с некоторой средней величиной, которым должна обладать реагирующая частица, чтобы осуществить химическую реакцию.

Энергия активации не является какой-либо особой формой энергии. Это избыток внутренней энергии системы за счет повышенной кинетической энергии поступательного движения молекул, повышенной энергии вращательного и колебательного движения атомов в молекуле, а также энергии электронов в атоме, ионе, радикале.

Между константой скорости реакции и энергией активации существует определенная связь. Еще в 1889 году Аррениус установил зависимость скорости и константы скорости реакции от температуры:

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \quad \text{или} \quad k = B' \cdot e^{A/T}$$

где  $A$ ,  $B$  – коэффициенты.

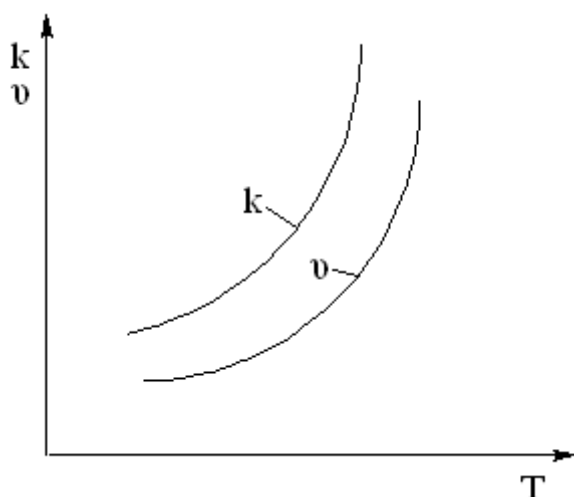
Коэффициент  $A$  связан с энергией активации и равен:

$A = -E^* / R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

$$\ln k = (-E^* / RT) + \ln B \quad \text{или} \quad k = B' \cdot e^{-E^*/RT}$$

где  $B = \ln B'$

Графически можно представить эти зависимости:



С ростом температуры увеличиваются скорость и константа скорости химической реакции.

Рост температуры способствует ускорению химической реакции.

Существует приблизительное эмпирическое правило (**правило Вант-Гоффа**): при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции удваивается:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} \approx 2 \qquad \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Увеличение скорости химической реакции обусловлено ростом доли активных частиц и числа столкновений между ними.

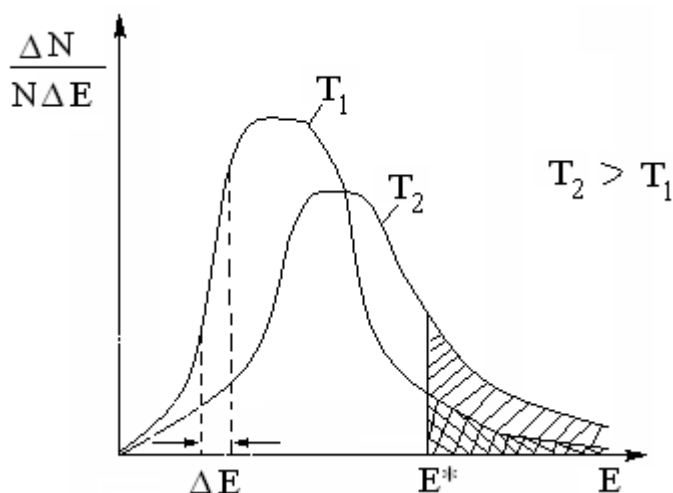
Энергия активации элементарных химических реакций колеблется в пределах 80 – 240 кДж/моль, а реакций с участием атомов и радикалов – от нескольких единиц до 60 кДж/моль. Как правило, реакции с  $E^* < 20$  кДж/моль протекают очень быстро.

Если энергия частиц  $E$  больше или равна энергии активации ( $E \geq E^*$ ), то химическая реакция произойдет. Если  $E < E^*$ , то химическая реакция не пойдет.

Не все частицы, находящиеся в реакционной среде, обладают энергией, равной или большей энергии активации. Те частицы, энергия которых больше или равна энергии активации, называют активными.

С повышением температуры растет доля активных частиц. Число активных частиц  $N^*$  определяется распределением Больцмана:

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E^*}{RT}}$$



Это уравнение показывает распределение частиц по энергиям, которое позволяет определить долю активных частиц,- на рисунке это заштрихованная область.

При температуре  $T_1$  доля активных частиц, столкновение между которыми ведет к реализации элементарного акта химического превращения, незначительна. С ростом температуры до  $T_2$  увеличивается энергия частиц и растет доля активных частиц. Увеличение доли активных частиц приводит к росту числа активных столкновений и соответственно к увеличению константы скорости и скорости химической реакции.

Доля активных молекул незначительна и обычно колеблется в пределах от  $10^{-10}$  до  $10^{-20}$ . Когда доля активных молекул меньше  $10^{-20}$ , скорость реакции очень мала, и реакция практически не идет. Если  $N^*/N$  превышает  $10^{-10}$ , то реакция идет мгновенно, но не всегда.

Вывод: только те частицы могут участвовать в элементарном акте химической реакции, которые обладают достаточным запасом энергии, соответствующим энергии активации.

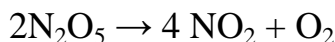
Для определения энергии активации необходимо знать константу скорости  $k_1$  при температуре  $T_1$  и, соответственно,  $k_2$  –  $T_2$ . Тогда, по уравнению Аррениуса:

$$\ln k_1 = -\frac{E^*}{R} \cdot \frac{1}{T_1} + B \qquad \ln k_2 = -\frac{E^*}{R} \cdot \frac{1}{T_2} + B$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим:



$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



$E^* = 103.3 \text{ кДж/моль}$ . При  $T = 298 \text{ °K}$  ( $25 \text{ °C}$ )

$N^*/N = \exp [103300/(8.314 \cdot 298)] = \exp [-41.67] = 8 \cdot 10^{-17}$  при  $T = 398 \text{ °K}$  ( $125 \text{ °C}$ ).

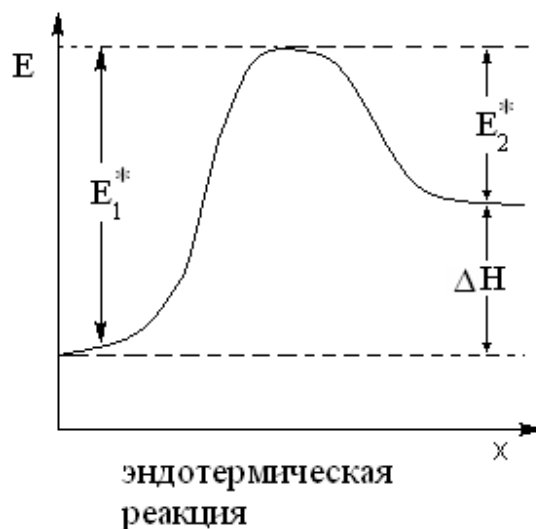
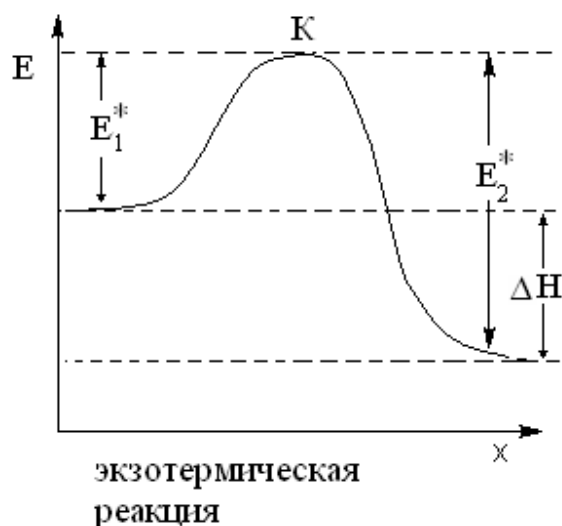
$$N^*/N = \exp [103300/(8.314 \cdot 398)] = \exp [-31.2] = 2.8 \cdot 10^{-12}$$

$$E^* = 2.3 \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}$$

$B = \ln k + \frac{E^*}{RT}$  -так можно рассчитать коэффициент В.

Энергию активации можно связать с тепловым эффектом реакции  $\Delta H$ .

На рисунке показано изменение потенциальной энергии системы в ходе элементарного акта химической реакции.



По оси абсцисс отложена координата, характеризующая состояние системы, например, химическая переменная.

Энергия реакционной системы должна пройти через максимум – потенциальный (энергетический) барьер. В ходе элементарного акта

химической реакции система преодолевает этот барьер. Величина барьера соответствует энергии активации. Если через  $E^*_1$  и  $E^*_2$  обозначить соответственно энергии активации прямой и обратной реакций, то тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta H = E^*_1 - E^*_2$$

Для экзотермической реакции  $E^*_1 < E^*_2$  и  $\Delta H < 0$ , для эндотермической реакции  $E^*_1 > E^*_2$  и  $\Delta H > 0$ .

На основании представления о потенциальном барьере уточним определение энергии активации:

Энергия активации – это избыточное количество энергии, которым должна обладать реагирующая частица для преодоления потенциального барьера, разделяющего исходное и конечное состояние системы.

## **6. Активированный комплекс и стерический фактор**

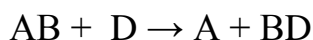
Наличие активных молекул, обладающих энергией, равной или превышающей энергию активации, является необходимым, но не достаточным условием проведения химической реакции. Требуется еще соударение активных молекул и их определенное расположение друг относительно друга.

Эти факторы будем рассматривать в рамках теории абсолютных скоростей химических реакций, в основе которой лежит представление о том, что реакция идет через образование активированного комплекса (или переходного состояния).

На рисунке был показан путь реакции в виде кривой линии, характеризующей потенциальную энергию системы в течение элементарного акта перехода от исходных веществ к продуктам реакции. Высота потенциального барьера определяется точкой **К**, соответствующей энергетическому уровню на пути реакции, когда  $E = E^*$ . Ниже этой точки энергия частиц меньше энергии активации  $E < E^*$ , и реакция невозможна. Реакция произойдет, если  $E$  частиц  $\geq E^*$ .

Состояние системы, соответствующее точке К, называют переходным состоянием или активированным комплексом.

Рассмотрим взаимодействие двухатомной молекулы АВ с атомом D:



Для осуществления этой реакции система должна пройти через переходное состояние, когда расстояния между атомами А и В будут того же порядка, что и между атомами В и D. На сближение атома D с молекулой АВ должна быть затрачена энергия, необходимая для ослабления, а затем и разрыва связи АВ. В процессе реакции связь АВ ослабевает, а связь ВD усиливается. В результате атом А удаляется от вновь образованной молекулы ВD, и исходные вещества превращаются в продукты реакции. Этот процесс можно представить следующей схемой:



где  $[ABD]^*$  - переходное состояние или **активированный комплекс**.

**Активированный комплекс** не является реальным промежуточным соединением. Он представляет собой молекулу в процессе разрыва старых и образования новых связей.

Время жизни активированного комплекса определяется значением  $(kT/h)^{-1}$ , где k- постоянная Больцмана

$h$  – постоянная Планка и составляет  $\approx 10^{-13}$  с, т.е. соизмеримо со временем элементарного акта химической реакции. Возможность образования активированного комплекса определяется числом соударений (столкновений) между частицами.

Стадия реакции образования активированного комплекса обратима, а его разрушения – необратима.

Не всякое столкновение приводит к элементарному акту химического превращения. Только эффективные столкновения способны вызвать химическую реакцию.

Эффективными называют такие столкновения, при которых нормальная составляющая кинетической энергии контактирующих частиц достаточна для преодоления потенциального барьера.

Кроме достаточной для преодоления потенциального барьера энергии, частицы должны быть ориентированы определенным образом друг относительно друга. Вероятность подобной ориентации отражает стерический фактор. Кроме того, стерический фактор определяется временем сближения молекул, полярностью связей внутри молекул и наличием нескомпенсированных электрических зарядов.

Установлено, что значение коэффициента  $V'$  в уравнении Аррениуса можно представить:

$$V' = P \cdot Z ,$$

где  $P$  – стерический фактор;  $Z$  – число эффективных столкновений между частицами.

Тогда уравнение Аррениуса будет:

$$K = P \cdot Z \cdot e^{-E^*/RT}.$$

Стерический фактор, как вероятностная величина, изменяется довольно в широких пределах. Для реакций атомов и однородных молекул его значение близко к 1. В реакциях, связанных с взаимодействием сложных молекул и радикалов, стерический фактор лежит в интервале  $10^{-6} - 10^{-3}$ . Есть реакции, для которых значение стерического фактора равно  $10^{-10} - 10^{-8}$ .

Теория активированного комплекса применима лишь для реакций идеальных газов, когда исходные частицы и активированный комплекс можно рассматривать изолированно от окружающей среды.

В растворах образование активированного комплекса сопровождается взаимодействием реагирующих частиц (молекул и ионов) с молекулами и ионами растворителя. В элементарном акте химической реакции в растворе участвует и растворитель, поэтому скорость химической реакции и константа будут зависеть от свойств растворителя, в котором осуществляется химическая реакция.

Поэтому при рассмотрении кинетики реакции в растворах нужно учесть межмолекулярное и другие виды взаимодействий между исходными веществами и образующегося активированного комплекса с молекулами и ионами растворителя. Обычно это делают, используя представления об активности.

## Лекция № 9

### КАТАЛИЗ

#### 1. Катализаторы и каталитические реакции

**Катализ** – это процесс изменения скорости химической реакции под действием веществ, называемых катализаторами, которые, участвуя в процессе, к концу реакции остаются неизменными. Реакции в присутствии катализаторов называют **каталитическими**.

Катализатор способен многократно участвовать в химических реакциях, при этом относительно небольшое количество катализатора способно вызвать превращения значительных масс вещества (1 часть катализатора на  $10^4 - 10^6$  ч. вещества).

Катализ, увеличивающий скорость химической реакции, называется **положительным** катализом, а замедляющий – **отрицательным**. Отрицательный катализ называют также **ингибированием**, а вещества, его вызывающие, – **ингибиторами**.

Катализаторы **не изменяют состояние равновесия** в системе, а лишь облегчают его достижение (при положительном катализе).

В присутствии катализатора изменяется только время наступления равновесия в системе. **Катализатор не изменяет константу равновесия химической реакции**. Изменение энергии Гиббса для некаталитической и каталитической реакции будет одним и тем же:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

**Вывод:** в результате катализа ускоряется (или замедляется) процесс достижения равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции, но не обеспечивается получение сверх равновесных концентраций продуктов реакции.

Катализатор может одновременно ускорять как прямую, так и обратную реакции, но при этом  $K_p$  не изменяется. Катализатор нельзя использовать для сдвига равновесия.

Катализ может быть гомогенным и гетерогенным. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе – жидкой или газовой. Например, реакция гидролиза углеводов в водном растворе в присутствии кислот в качестве катализатора – в жидкой фазе.

Реакции окисления в газовой фазе:



При **гетерогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах. Наиболее распространен гетерогенный катализ с твердым катализатором, когда реагирующие вещества находятся в газовой или жидкой фазе. Реакция осуществляется на поверхности твердого катализатора. Например, окисление  $\text{NH}_3$  на поверхности платины.

Возможен и **гетерогенно-гомогенный катализ**, когда реакция начинается на поверхности твердого тела катализатора, а продолжается в объеме реакционной среды.

Каталитические реакции, ускорение которых достигается за счет конечных или промежуточных продуктов самой реакции, называют **автокаталитическими**. Например, в реакции:



катализатором являются ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , образующиеся в результате реакции.

## 2. Классификация процессов катализа

В зависимости от механизма каталитического процесса различают кислотно-основной, окислительно-восстановительный, ферментативный и др. виды.

Катализаторами **кислотно-основного катализа** являются вещества, способные передавать или принимать протон ( $H^+$ ) или имеющие акцептор электронной пары, например, атом алюминия в его соединениях. Типичные кислотно-основные катализаторы: протонные кислоты  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HF$ ; фосфаты, сульфаты, алюмосиликаты. По этому механизму идут следующие реакции: крекинг, гидратация, дегидратация, гидролиз, некоторые реакции полимеризации и изомеризации.

Ускорение реакций, в которых изменяется степень окисления атомов, входящих в молекулы реагирующих веществ, относится к **окислительно-восстановительному катализу**. В качестве катализаторов применяют переходные металлы и их соединения:  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $MoS_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $WS_2$ , т.е. вещества, способные отдавать или принимать электроны. Их высокая каталитическая активность обусловлена способностью атомов переходных металлов принимать различные степени окисления. При этом переход электронов от реагента к катализатору осуществляется легче, чем от восстановителя к окислителю в реакции. К таким реакциям относятся: окисление-восстановление, гидрирование и дегидрирование, разложение некоторых кислородосодержащих соединений.

**В ферментативном катализе**, имеющем большое значение в пищевой промышленности, используются биологические катализаторы – **ферменты**.

Значительную часть применяемых в промышленности катализаторов подбирали эмпирически. Поэтому сформулируем **требования**, которым должен отвечать катализатор:

- он должен обладать каталитической активностью;
- быть специфичным или селективным;
- быть механически прочным, термостойким;
- быть способным к регенерации.

**Каталитическая активность** характеризует способность катализатора ускорять химическую реакцию. Количественно каталитическую активность



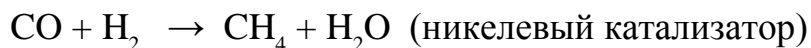
определяют на основании кинетических экспериментов. Иногда ее прогнозируют теоретически. Каталитическая активность **смеси катализаторов**, как правило, не аддитивна, и часто может значительно превосходить активность отдельно взятых катализаторов. Увеличение каталитической активности наблюдается при добавлении к катализатору некоторых веществ, влияющих на структуру поверхности катализатора и тем самым способствующих ускорению каталитической реакции. Такие добавки называются **промоторами**. Например, скорость каталитической реакции окисления  $\text{SO}_2$  увеличивается в сотни раз, когда к катализатору  $\text{V}_2\text{O}_5$  добавляют небольшое количество промотора – сульфатов щелочных металлов. Такой катализатор называют смешанным или **промотированным**. Их широко применяют на практике.

Вещества, которые при добавлении к катализатору **снижают** его **активность** или полностью исключают каталитическое действие, называют **каталитическими ядами**. К ним относятся соединения Sb, P, Pb, As, Hg,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и др. Металлические катализаторы отравляются соединениями кислорода и серы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). Эти яды образуют с катализаторами более прочные химические связи, чем реагирующие вещества.

Каждый катализатор может изменять скорость только определенных химических реакций, т.е. катализаторы **специфичны** и **обладают избирательным действием**. Специфичность катализатора проявляется по-разному: от способности превращать несколько классов соединений до отдельных химических веществ. Например, кислоты являются катализаторами для многих классов химических соединений, а ферменты как биологические катализаторы ускоряют определенный биологический процесс, т.е. высокоспецифичны.

**Селективность катализатора** – это способность проведения реакции по какому-то одному пути. Ее можно показать на примере реакции водяного

газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), которая в зависимости от применяемого катализатора может привести к образованию различных продуктов:



Селективность обусловлена природой катализатора и зависит от его пористости, размеров зерен и их упаковки.

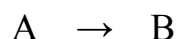
### 3. Механизм каталитических реакций

Увеличение скорости каталитических реакций происходит за счет снижения энергии активации, увеличения энтропии активации и осуществления цепного механизма реакции.

Рассмотрим эти причины применительно к двум механизмам каталитических реакций – **стадийному** и **слитному**.

**Стадийный механизм** протекания каталитических реакций заключается в замене одной каталитической реакции на несколько стадий последовательного взаимодействия исходных веществ с катализатором с возможным образованием на каждой стадии активированного комплекса.

Мономолекулярная реакция типа:



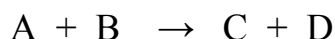
при катализе может протекать в две стадии:



где  $\text{AK}$  – устойчивое промежуточное соединение с катализатором;

$(\text{AK})^*$  – промежуточный активированный комплекс.

Для бимолекулярной реакции типа:



стадийный механизм может осуществляться по следующей схеме:



Согласно **слитному (ассоциативному, синхронному) механизму** в процессе реакции происходит одновременное взаимодействие с катализатором всех исходных веществ и образование одного активированного комплекса:



В **стадийных** каталитических реакциях образуется не меньше **двух** активированных комплексов, а в **слитных** невозможно возникновение более одного активированного комплекса.

Энергия активации  $E_K^*$  каталитических реакций значительно меньше  $E^*$  той же реакции без катализатора.

$$E_K^* \ll E^* \text{ (обычно в } \sim 2 \text{ раза)}$$

$$\sum E_K^* = E_{1K}^* + E_{2K}^* - \text{ для стадийной реакции}$$

Если  $\sum E_K^* < E^*$ , то увеличение скорости химической реакции происходит за счет роста доли активных молекул. Но так бывает не всегда. Возможны случаи, когда  $E_K^* > E^*$  - скорость реакции увеличивается за счет энтропийного фактора. При стадийном механизме уменьшается молекулярность составляющих элементарных стадий, но растет число стадий, что приводит к росту энтропии всех стадий и повышению скорости реакции.

Увеличение скорости химической реакции может произойти и вследствие протекания реакции под действием катализатора по цепному механизму. Например, при окислении CO в газовой среде под действием катализатора – паров  $H_2O$ , цепная реакция идет с участием активных частиц (радикалов)  $H\cdot$  и  $OH\cdot$ . А энергия активации цепной реакции значительно меньше, чем у каталитических реакций, идущих не по цепному механизму.

## 4. Скорость и причины каталитических реакций

### 4.1. Гетерогенный катализ

Обозначим:

$V_k$  - скорость каталитической реакции;

$V_0$  - скорость той же реакции без катализатора;

$A_k$  - каталитическая активность

$$A_k = V_k - V_0(1 - \varphi),$$

где  $\varphi$  – доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

**Каталитическая активность** показывает, насколько увеличивается скорость гетерогенной каталитической реакции по сравнению со скоростью этой же реакции в отсутствии катализатора.

Каталитическую активность относят к массе катализатора, получая **удельную каталитическую активность**; а также к его объему или к единице поверхности твердого катализатора.

### 4.2. Гомогенный катализ.

При гомогенном катализе  $\varphi \rightarrow 1$ , а величина  $V_0(1 - \varphi)$  часто небольшая, и ею можно пренебречь. Тогда:  $A_k = V_k$

Для гомогенного катализа **удельная каталитическая активность** определяется в расчете на число молей катализатора в единице объема жидкой или газовой фазы –  $C_k$ . Тогда можно записать:

$$A_k' = A_k / C_k = V_k / C_k.$$

Скорость каталитических реакций в кинетических уравнениях зависит от фазового состояния катализатора по отношению к реагирующим веществам. Для простейшего гомогенного катализа, **скорость первой стадии** каталитической реакции, идущей по стадийному механизму, равна:

$$V_k = k_1 \cdot C_A \cdot C_k,$$

где  $k_1$  – константа скорости первой стадии реакции;

$C_A$  – концентрация исходного вещества;

$C_K$  – концентрация катализатора.

Это уравнение пригодно и для слитного механизма.

Если лимитирующей будет вторая стадия, т.е. распад промежуточного соединения, то кинетическое уравнение скорости реакции будет:

$$V_K = k_2 \cdot K_c \cdot C_A \cdot C_K,$$

где  $k_2$  – константа скорости второй стадии реакции;

$K_c$  – константа равновесия первой стадии реакции:

**В обоих случаях скорость каталитической гомогенной реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ и катализатора.**

Причины, вызывающие каталитические реакции, многообразны и не поддаются точному анализу, поэтому до сих пор не разработано единой современной теории катализа.

Остановимся на специфике гетерогенного катализа, когда реакция протекает на поверхности катализатора. Здесь на каталитическую активность катализатора оказывают влияние величина и свойства поверхности, ее структура, химический состав поверхностного слоя.

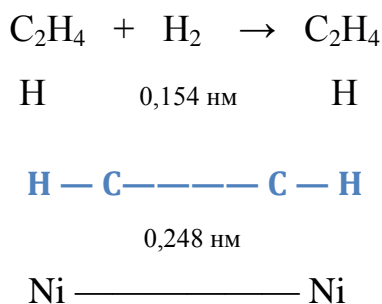
Различные теории гетерогенного катализа основаны на предположении, что каталитические реакции происходят через образование поверхностных промежуточных соединений.

**Каталитическую реакцию можно рассматривать как совокупность чередующихся стадий образования этих соединений и их последующего разрушения с выделением продуктов реакции. При этом в процессе образования промежуточных соединений атомы и ионы поверхности сохраняют свои связи с атомами и ионами в объеме катализатора, вследствие чего поверхностные соединения более реакционноспособны.**

Существует три основные теории гетерогенного катализа: мультиплетная, активных ансамблей и электронная.

**В мультиплетной теории** вводится понятие **мультиплет** – это отдельные участки поверхности, состоящие из нескольких атомов или ионов, расположенные в определенном порядке. Расположение мультиплетов для проявления каталитической активности должно геометрически соответствовать расположению атомов в молекулах реагирующих веществ, а расстояние между атомами в мультиплете – длине химической связи между атомами реагирующих молекул.

Мультиплеты поверхности катализатора и реагирующие молекулы образуют **мультиплетный (переходный) комплекс**.



**По теории активности ансамблей** каталитическая активность определяется совокупностью свободных атомов на поверхности катализатора, не входящих в кристаллическую решетку и способных к миграции. Поверхность катализатора состоит из большого числа областей миграции, разделенных между собой геометрическими и энергетическими барьерами. Каталитическим действием обладают только активные ансамбли, состоящие из определенного числа атомов внутри области миграции.

**Электронная теория** гетерогенного катализа объясняет каталитическую активность металлов и полупроводников наличием электронов проводимости, которые могут принимать участие в окислительно-восстановительных превращениях на поверхности катализатора. Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости приводит к образованию дырок. Это способствует возникновению связи

между адсорбированными молекулами реагирующих веществ и катализатором.

## 5. Ферментативный катализ

Катализ под действием ферментов называют **ферментативным**.

**Ферменты** – это биокатализаторы, продукты жизнедеятельности живых организмов. По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты имеют более сложное строение.

Различают **простые** и **сложные** ферменты. Простые или однокомпонентные ферменты состоят только из белковых тел. Сложные ферменты включают белковую и небелковую составляющие. Последняя резко увеличивает каталитическую активность фермента.

**Особенности** ферментативного катализа по сравнению с химическим:

- высокая каталитическая активность (больше в миллионы раз);
- специфичность;
- повышенное влияние окружающей среды – очень чувствительны ферменты к повышению температуры. Растительные ферменты работают в диапазоне 40 - 60<sup>0</sup>С, а животные 40 – 50<sup>0</sup>С. При температуре 70-80<sup>0</sup>С происходит необратимое разрушение ферментов из-за денатурации белка.

Ферменты проявляют свою активность при строго определенном значении pH среды.

Ферментативный каталитический процесс обусловлен способностью к взаимным синхронным изменениям структур фермента и субстрата (вещества, на которое воздействует фермент). Эти изменения связаны с конформацией взаимодействующих макромолекул (поворотная изомерия без разрыва химических связей).

Ускорение ферментативной реакции происходит благодаря тому, что в системе создаются условия для автокаталитической реакции.

**Специфичность** взаимодействий фермента и субстрата определяется **принципом ключ-замок**. Подобно ключу, фермент оказывает каталитическое действие на определенный субстрат.

Такая специфичность фермента вызвана различными причинами. Одна из них заключается в том, что в белковой молекуле фермента каталитические функции выполняют определенные небольшие участки – **активные центры**, представляющие собой ориентированные в пространстве функциональные группы белковых молекул (например, -SH цистеина, -COOH глутаминовой кислоты, фенольный гидроксил тирозина).

Активные центры способны к избирательной адсорбции молекул, в результате образуется единый комплекс, внутри которого происходит химическая реакция между ферментом и субстратом. Процесс завершается десорбцией продуктов реакции и регенерацией активных центров для новых каталитических актов.

Скорость реакций, катализируемых ферментами, зависит от концентрации реагирующих веществ и условий среды.

Обозначим E – фермент, S – субстрат, ES – активированный комплекс, распадающийся с образованием продукта реакции P и E:



где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  – константы скорости реакций.

При небольших значениях константы скорости  $k_3$  концентрация комплекса ES приближается к равновесной. Тогда константа равновесия  $K_c$  будет равна:

$$K_c = \frac{C_{ES}}{C_E \cdot C_S},$$

где  $C_{ES}$ ,  $C_E$  и  $C_S$  - равновесные концентрации;

$K_c$  - носит название **константа Михаэлиса**.



**Константа Михаэлиса** служит мерой сродства между ферментом и субстратом: чем больше их способность к образованию комплекса ES, тем меньше  $K_c$ , и наоборот. Значение  $K_c$  зависит от природы исследуемого фермента и от природы субстрата.

Ферментативный катализ широко используется в пищевой промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д. Физическая химия. М: Высшая школа, 2006.-320 с.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2003. - 527 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя; А.М. Пономаревой. - М.: ТИД "Аз-book", 2009. - 239 с.
5. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для вузов. -М.: Альянс, 2008. - 527 с.
6. Гельфман М.И. Практикум по физической химии. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
7. Практикум по физической химии. / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
8. Практические работы по физической химии: Учебное пособие / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: Профессия, 2002. - 384 с.
9. Физическая химия: Учебник: В 2 кн. / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001. - Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. - 512 с., Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. - 319 с.
10. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
11. Бalezин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1980. – 278 с.
12. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: учебник для бакалавров / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. — Москва: Издательство Юрайт, 2012. — 340 с. — (Бакалавр. Прикладной курс). — ISBN 978-5-9916-1293-7. — Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL:<https://urait.ru/bcode/360655>

13. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для вузов / В.Ю. Конюхов [и др.]; под редакцией В.Ю. Конюхова, К.И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2020. — 259 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-06719-4. — Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL:<https://urait.ru/bcode/454193>

### **Современные профессиональные базы данных, информационные справочные системы, электронные образовательные ресурсы**

Обеспечен доступ к современным профессиональным базам данных, информационным справочным и поисковым системам (требуется регистрация в библиотеке СОГУ):

1. Электронная библиотека диссертации и авторефератов РГБ (ЭБД РГБ) (<https://dvs.rsl.ru>).
2. ЭБС «Университетская библиотека online» (<https://biblioclub.ru>).
3. ЭБС «Научная электронная библиотека eLibrary.ru» (<http://elibrary.ru>).
4. Универсальная баз данных East View (<https://dlib.eastview.com>). Логин: Khetagurov; Пароль: Khetagurov
5. ЭБС «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>
6. ЭБС «Юрайт» - образовательная среда, включающая виртуальный читальный зал учебников и учебных пособий от авторов из ведущих вузов России по всем направлениям и специальностям ([www.biblio-online.ru](http://www.biblio-online.ru))
7. Информационно-правовой портал «Гарант» (<http://www.garant.ru/>).
8. Справочная правовая система Консультант Плюс (<http://www.consultant.ru/>).