

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Профессор, доктор химических наук
Маскаева Лариса Николаевна**

**Екатеринбург
2020 г.**

Ожидание



Реальность

$$\frac{\partial}{\partial a} \ln f_{a, \sigma^2}(\xi_1) = \frac{(\xi_1 - a)}{\sigma^2} f_{a, \sigma^2}(\xi_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left\{-\frac{(\xi_1 - a)^2}{2\sigma^2}\right\} \cdot \frac{(\xi_1 - a)}{\sigma^2}$$
$$\int_{R_x} T(x) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} f(x, \theta) dx = M\left(T(\xi) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \ln L(\xi, \theta)\right)$$
$$\int_{R_x} T(x) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \ln L(x, \theta)\right) \cdot f(x, \theta) dx = \int_{R_x} T(x) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{L(x, \theta)}{L(x, \theta)}\right) \cdot L(x, \theta) dx$$
$$= \int_{R_x} T(x) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} L(x, \theta) dx$$

Учебная литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физ. химия. 1999.
2. Горбунов А.И. и др. Теоретические основы общей химии. 2001.
3. Еремин В.В., Каргов С.И. и др. Основы физической химии. М.:Экзамен. 2005.
4. «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г.

➤ Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой- СПб.: Иван Федоров, 2002.

Предмет физической химии, её цели, методы исследования

Физическая химия - пограничная наука между физикой и химией
Физическая химия - наука, которая объясняет и устанавливает общие закономерности химического явления на основе законов и принципов физики с использованием физических инструментальных методов.

Нобелевский лауреат по химии Л. Полинг: "Химики - это те, кто на самом деле понимает мир".

Термин физическая химия принадлежит Ломоносову, который впервые прочел этот курс в 1752 г. студентам Санкт-Петербургского университета.

Установленные физической химией закономерности протекания сложных процессов в химических системах используют химия, физика, биология, медицина, экология.

Физическая химия является теоретической основой для химической технологии многих отраслей народного хозяйства: производство пластмасс, синтетических волокон, лекарств, удобрений, пожаротушение и т.д.

Знание механизма и условий протекания химической реакции позволяет предвидеть их результаты и управлять химическим процессом, проводя его в нужном направлении.

Разделы физической химии

1. Квантовая химия изучает взаимосвязь между строением веществ, молекул и их физическими и химическими свойствами.

2. Химическая термодинамика - на основе законов общей термодинамики изучает условия, устанавливает взаимосвязь и направление течения процесса на базе энергетических характеристик веществ, а также изучает влияние различных параметров (T , P , C) на смещение равновесия.

3. Учение о растворах изучает природу и внутреннюю структуру растворов в зависимости от химической природы растворителя и растворенного вещества.

4. Химическая кинетика изучает влияние внешних факторов (температуры, давления, перемешивания концентрации веществ, участвующих в процессе) на скорость химических реакций.

5. Учение о катализе исследует ускорение, замедление химических реакций за счет введения в сферу реакции катализаторов или ингибиторов, т.е. управление процессом.

6. Электрохимия изучает законы взаимного превращения электрической и химической энергии, строение и свойства электролитов, работу гальванических элементов, электрохимическую коррозию металлов.

7. Фотохимия исследует влияние света на протекание химических реакций.

ЛЕКЦИЯ 1 Химическая термодинамика

исторически возникла на базе общей дисциплины – термодинамики, т.е. в химической термодинамике используются основные термодинамические положения и приемы применительно к описанию как химических реакций, так и физико-химических явлений (фазовые переходы веществ, процессы растворения и т.д.).

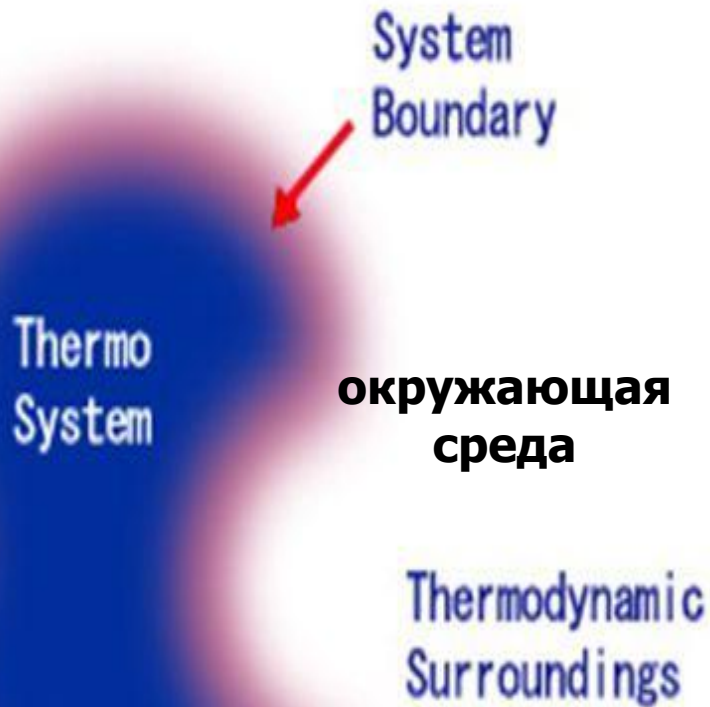
Химическая термодинамика не позволяет сделать заключения о внутреннем строении веществ и о механизме протекания процесса.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

решает следующие задачи:

- расчет тепловых эффектов процессов на основе первого закона термодинамики;
- определение направления самопроизвольного протекания процесса при фиксированных внешних условиях на основе 2 закона термодинамики;
- расчет констант равновесия химических реакций и определение оптимальных условий их проведения (максимизация выхода продукта) на основе 3 закона термодинамики.

Общие понятия химической термодинамики



Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

$$\Delta m = 0; \Delta E = 0$$

Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой



↔ энергия
↔ масса

**Открытая
система
(живой организм)**

пожар
обменивается
веществом и
энергией



↔ энергия

**Закрытая
система
(запаянная
ампула с
лекарством)**

не обменивается
веществом, обменивается
энергией



**Изолированная
система
(термос)**

не обменивается
ни веществом,
ни энергией

Состояние системы характеризуется физическими и химическими свойствами (V, T, p, C).

Свойства, выбранные в качестве независимых переменных, называют **параметрами состояния**. Их можно измерить опытным путем.

Параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы, называют **экстенсивными** (объем, масса, заряд и т.д.).

Параметры состояния, **не** зависящие от количества вещества, называют **интенсивными** (температура, давление, электрический потенциал)

Состояние системы может быть равновесным и неравновесным.

Термодинамически равновесное состояние системы – это состояние, в котором при отсутствии внешних воздействий на систему, параметры ее остаются неизменными.

Состояние системы будет неравновесным, если при отсутствии внешнего воздействия параметры ее изменяются.

Процесс – это любое изменение параметров системы.

В зависимости от того, какой из параметров состояния при протекании термодинамического процесса остается постоянным, различают следующие термодинамические процессы:

изотермический ($T = \text{const}$),

изобарный ($p = \text{const}$),

изохорный ($V = \text{const}$),

адиабатический ($Q = \text{const}$).



- Различают прямой и обратный процесс. В результате **прямого** процесса система переходит из начального в конечное состояние, в результате **обратного** – из конечного в начальное.
- Если прямой и обратный процессы протекают через те же промежуточные состояния, то это *термодинамически обратимый процесс*.
- Если имеет место химическое превращение, то процесс называют реакцией.
- Если система после некоторых превращений возвращается в исходное состояние, то процесс называют **круговым** или **циклом**.

1. Внутренняя энергия (U) - функция состояния системы

Внутренняя энергия системы складывается из кинетической энергии движения молекул или атомов, образующих систему, потенциальной энергии их взаимодействия и внутримолекулярной энергии.



Абсолютное значение внутренней энергии измерить невозможно, поэтому измеряют ее приращение:

$$\Delta U_{\text{системы}} = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

Бесконечно малое изменение U является полным дифференциалом dU .

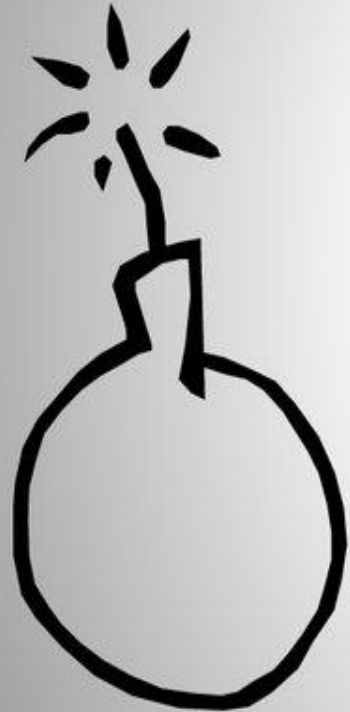


Первое начало термодинамик и

1



Первый закон термодинамики

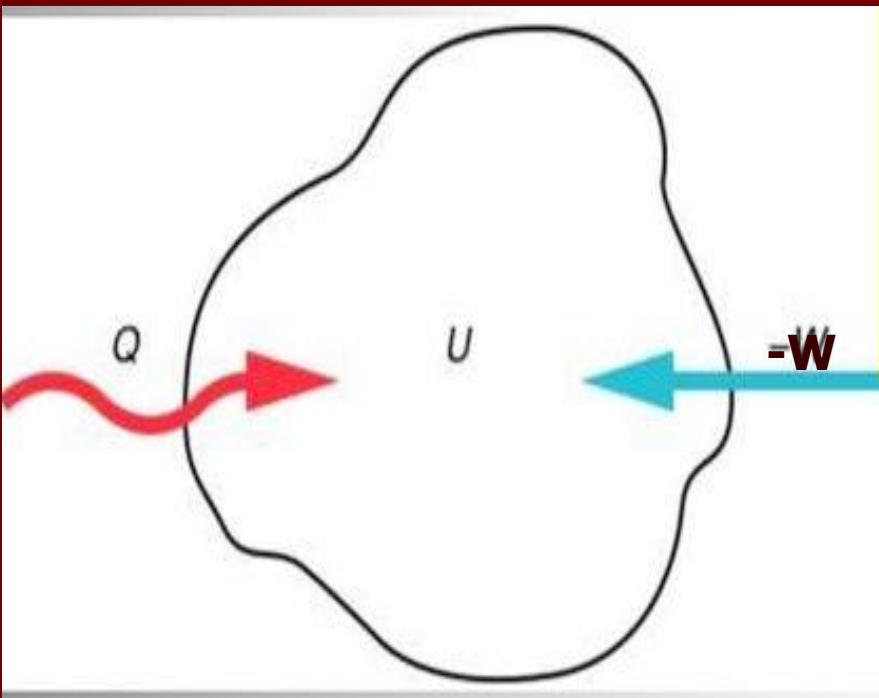


Первый закон термодинамики является постулатом: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта.

Большая роль в обобщении эмпирического опыта при открытии закона принадлежит Г.К. Гессу, Р. Майеру, Джоулю, Гельмгольцу.

$$W = p\Delta V + W'$$

Количество теплоты Q , сообщённой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы системой W



$$Q = \Delta U + W,$$

$$W = p\Delta V + W''$$

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

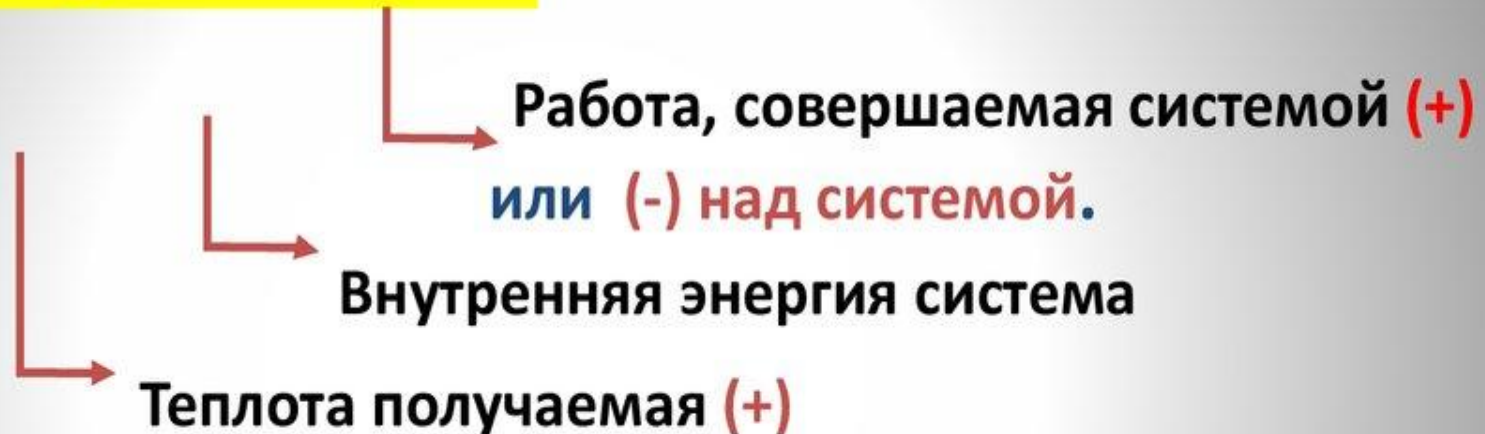
Для элементарных процессов с бесконечно малыми изменениями параметров:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

В термодинамике условно считают: если теплота поступает в систему, то Q берут со знаком $+$, со знаком $-$, если выделяется из системы. Работу W берут со знаком $+$, если она совершается системой, и со знаком $-$, если работа совершается внешними силами.

Теплота и работа: приращение внутренней работы

$$\pm Q = \Delta U \pm W$$



Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

В идеальном газе отсутствуют силы взаимодействия между молекулами, энергия идеального газа является функцией только температуры и не зависит ни от занимаемого



объема газа p , в изотермическом

процессе $T = \text{const}$, $dU = 0$,

уравнение примет вид:

$$Q = W; \quad Q_T = p dV = \delta W$$

теплота, сообщенная систе-

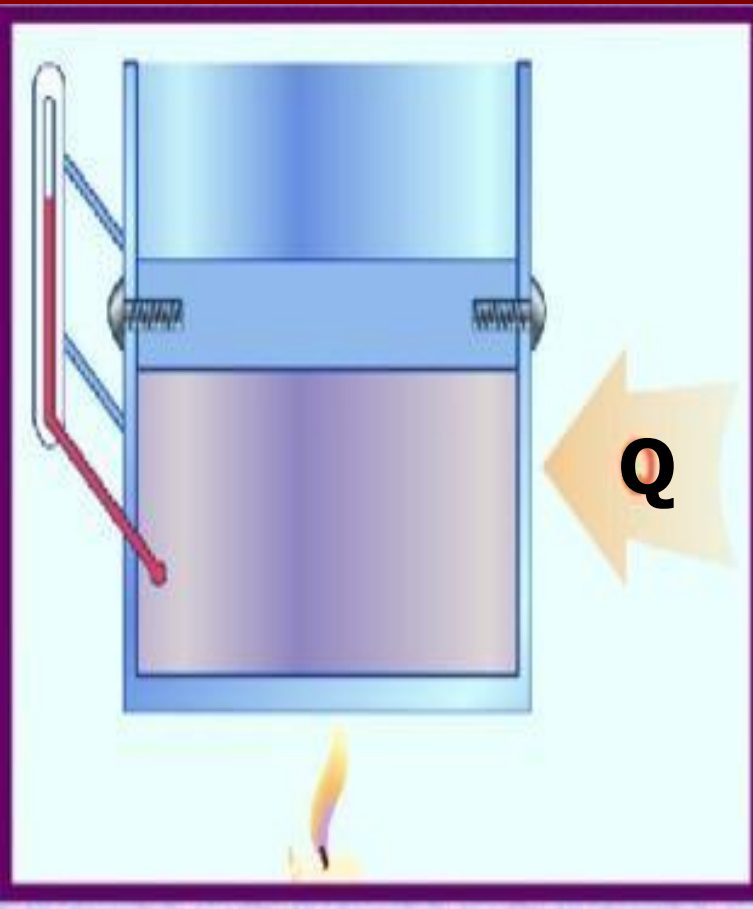
ме, расходуется на соверше-

ние работы

расширения.

Изохорный процесс ($V = \text{const}$)

$$\delta W = p dV = 0$$



Объем системы постоянен,
 $dV=0$, работа расширения
системы $\delta W = p dV = 0$,

тогда

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$
$$\delta Q = dU$$

В изохорном процессе
теплота, сообщенная
системе, расходуется на
увеличение ее внутренней
энергии.

Изобарный процесс ($p = \text{const}$)



Теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы против сил внешнего давления.

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

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$$

$H = U + pV$; H – энтальпия, функция состояния системы, Дж/моль

$$\delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV) = dH$$


Адиабатический процесс ($Q = 0$)

Процесс протекает при полном отсутствии теплообмена между системой и окружающей средой. Работа расширения осуществляется за счет убыли внутренней энергии системы.

$$p\Delta V = -\Delta U; \quad pdV = -dU$$

Это характерно для быстропротекающих процессов. Рассмотрим их.

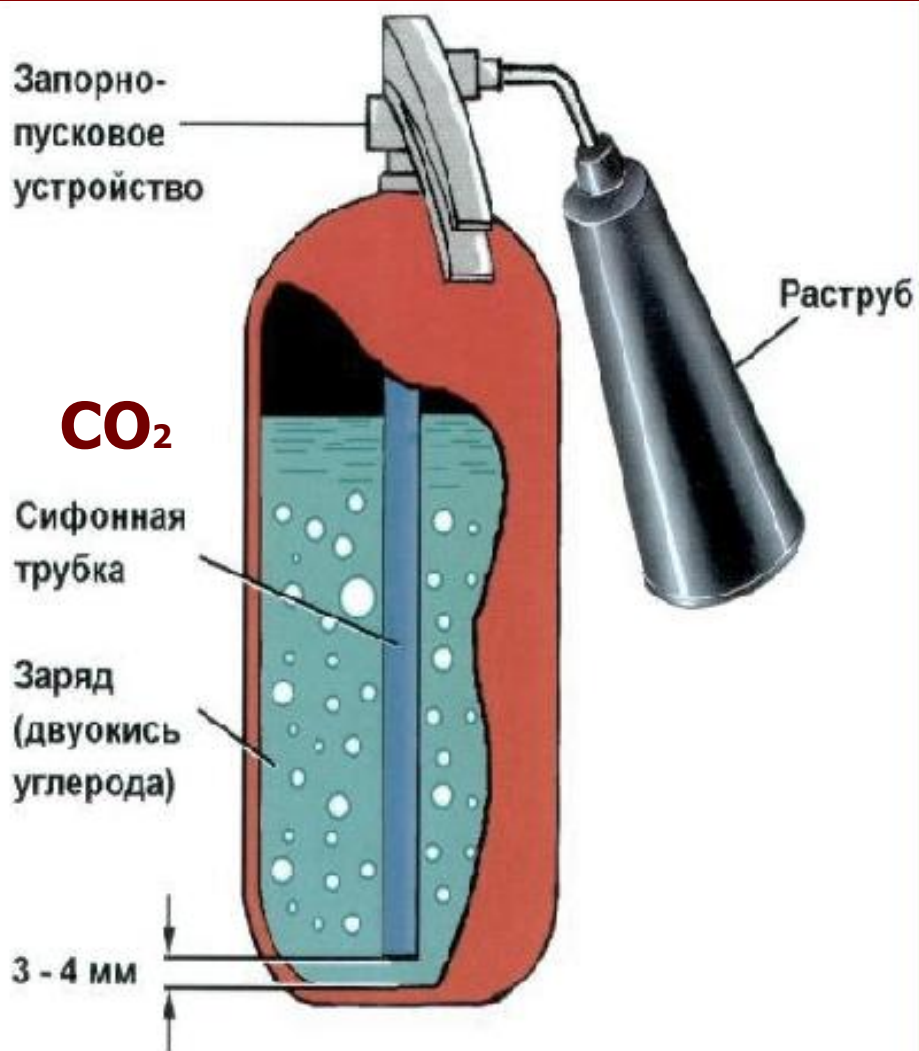
Адиабатное расширение

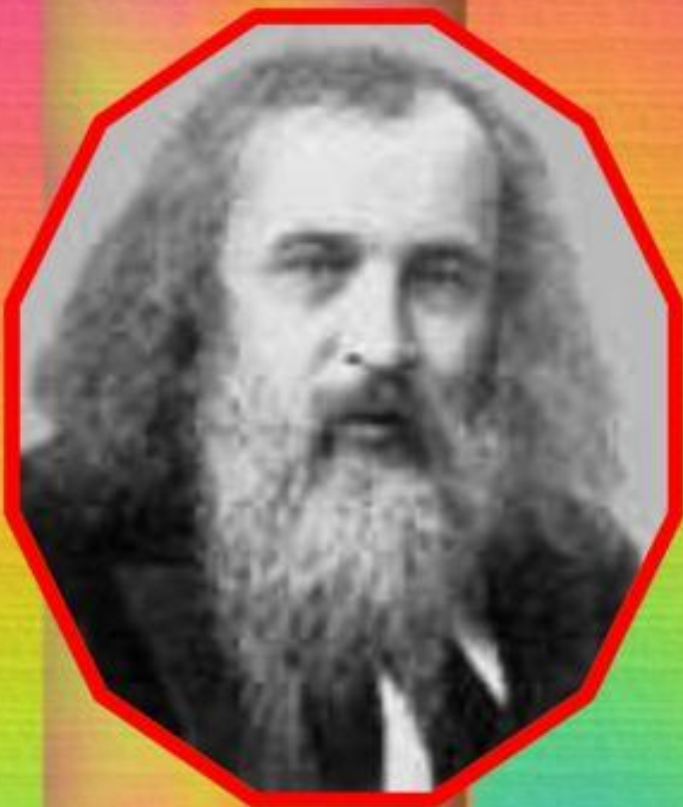


Процесс образования облака начинается с того, что нагретый воздух, содержащий водяные пары, поднимается вверх и быстро расширяется. Это расширение - адиабатное, так как воздух поднимается быстро. При адиабатном расширении воздух не получает теплоты извне, совершает работу только за счёт собственной внутренней энергии, поэтому охлаждается, водяные пары конденсируются, образуя облака.

Адиабатное расширение

В углекислотном огнетушителе в качестве огнетушащего вещества выступает CO_2 в сжиженном виде. При выбросе его на открытый воздух он превращается в газообразное состояние, что приводит к значительному увеличению объема огнетушащего вещества и его охлаждению за счет уменьшения внутренней энергии.





**Д.И.Менделеев
считал, что
наиболее
существенным
признаком
химических реакций
является изменение
энергии в процессе
их протекания**

Тепловой эффект химической реакции

$$\delta W' = 0$$

Тепловой эффект химической реакции - количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в результате химического процесса при постоянном давлении или объеме ($p = \text{const}$; $V = \text{const}$), равенстве температур исходных веществ и продуктов реакции ($T_{\text{исх.}} = T_{\text{прод.}}$) и отсутствии всех видов работ ($\delta W'$), кроме работы расширения ($p\Delta V$)



Н.Н.Бекетов

**Область химии,
занимающаяся
изучением
тепловых
эффектов
химических
реакций,
называется
термохимией**

Стехиометрическое уравнение реакции, записанное с указанием теплового эффекта, агрегатных состояний исходных веществ и продуктов реакции - *термохимическое*.



Различают тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Q_v) и при постоянном давлении (Q_p). Согласно первому закону термодинамики ($Q_v = \Delta_r U$) (тепловой эффект при постоянном объеме равен изменению внутренней энергии), ($Q_p = \Delta_r H$) (тепловой эффект при постоянном давлении равен изменению энтальпии).

Тепловые эффекты $\Delta_r U^0_{298}$ и $\Delta_r H^0_{298}$ приведенные к стандартным термодинамическим условиям ($p=101325 \text{ Па}=1 \text{ атм}=760 \text{ мм рт.ст.}$, что означает индекс "0" и $T = 298 \text{ К}$) называют ***стандартным изменением внутренней энергии и стандартным изменением энтальпии*** реакции.

Выделяемая теплота, т.е. убывание энергии системы, обозначается $\Delta_r H < 0$.

Тепловые эффекты при постоянном давлении $\Delta_r H^0_{298}$ и постоянном объеме $\Delta_r U^0_{298}$ связаны уравнением

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_r U^0_{298} + \Delta_r \nu RT$$

$\Delta_r \nu$ – разность количества (числа молей) газообразных веществ в правой и левой частях уравнения реакции:)

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i = \nu_1' B_1 + \nu_2' B_2 + \dots + \nu_i' B_i$$
$$\Delta_r \nu = (\nu_1' + \nu_2' + \nu_i') - (\nu_1 + \nu_2 + \nu_i)$$

Энтальпия образования и сгорания веществ

Любое сложное вещество можно гипотетически или реально синтезировать из количеств простых веществ в стандартных термодинамических условиях



Простые вещества, участвующие в реакции, должны находиться в стандартных (термодинамически наиболее устойчивых) состояниях (модификациях).

Для твердого (жидкого, газообразного) простого вещества при $T=298\text{ K}$ за стандартное состояние принимают его чистый кристалл (чистую жидкость, чистый газ) под давлением 101325 Па - $\Delta_f H^0_{298}$ *f - formation*

При существовании у вещества нескольких модификаций стандартным состоянием считают наиболее термодинамически стабильную форму.

Углерод **C** имеет следующие модификации:

алмаз,

графит,

карбин,

фуллерен,

но наиболее устойчив графит.

По определению **стандартная энтальпия образования** любого простого вещества в термодинамически стабильном состоянии равна нулю при любой температуре

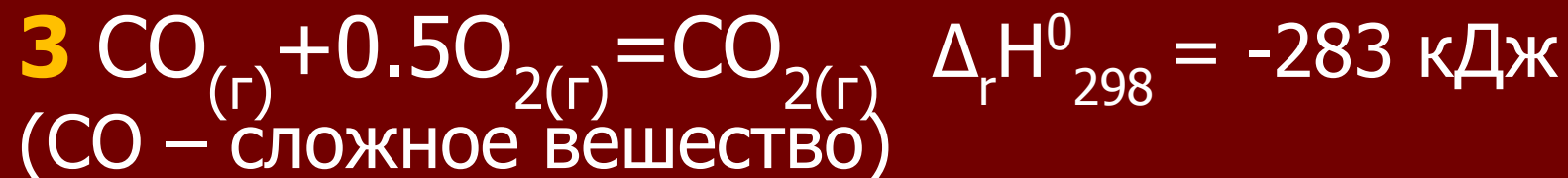
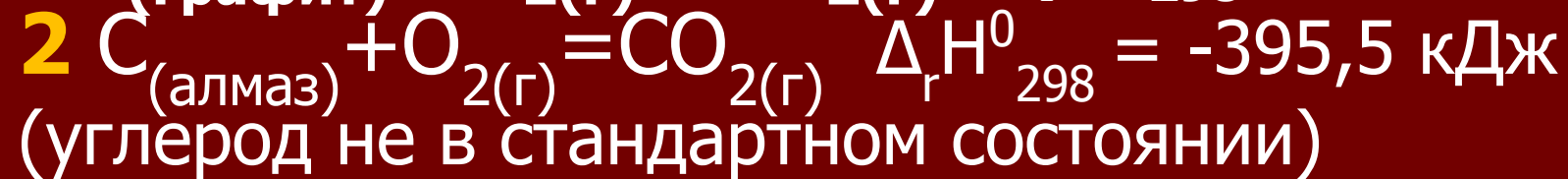
$$\Delta_f H^0_{298} = 0$$

Стандартные энтальпии образования большинства веществ приводятся в справочниках.



Стандартная мольная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^0_{298}$ – изменение энтальпии $\Delta_r H^0_{298}$ в реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартных условиях.

Какая величина является стандартной мольной энтальпией образования CO_2 ?



Стандартной энтальпией сгорания вещества

$\Delta_c H^0_{298}$ называется изменение энтальпии в реакции окисления 1 моля вещества кислородом с образованием соответствующих высших оксидов в стандартных условиях (нижний индекс *c* - *combustion* – горение).

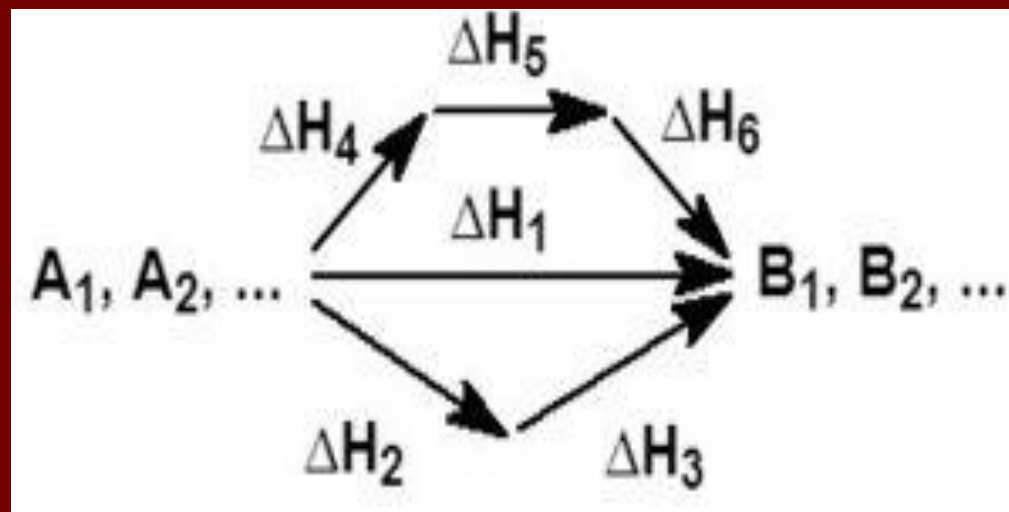
Эту величину применяют для органических веществ. При сгорании углеводородов продукты - $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Стандартная энтальпия сгорания O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, газообразного CO_2 и др. высших оксидов при любой температуре - $\Delta_c H^0_{298} = 0$, т.к. они неспособны окисляться. При горении веществ выделяется теплота, поэтому $\Delta_c H^0_{298} < 0$ для всех веществ, способных окисляться в кислороде, либо $\Delta_c H^0_{298} = 0$ для негорючих соединений.

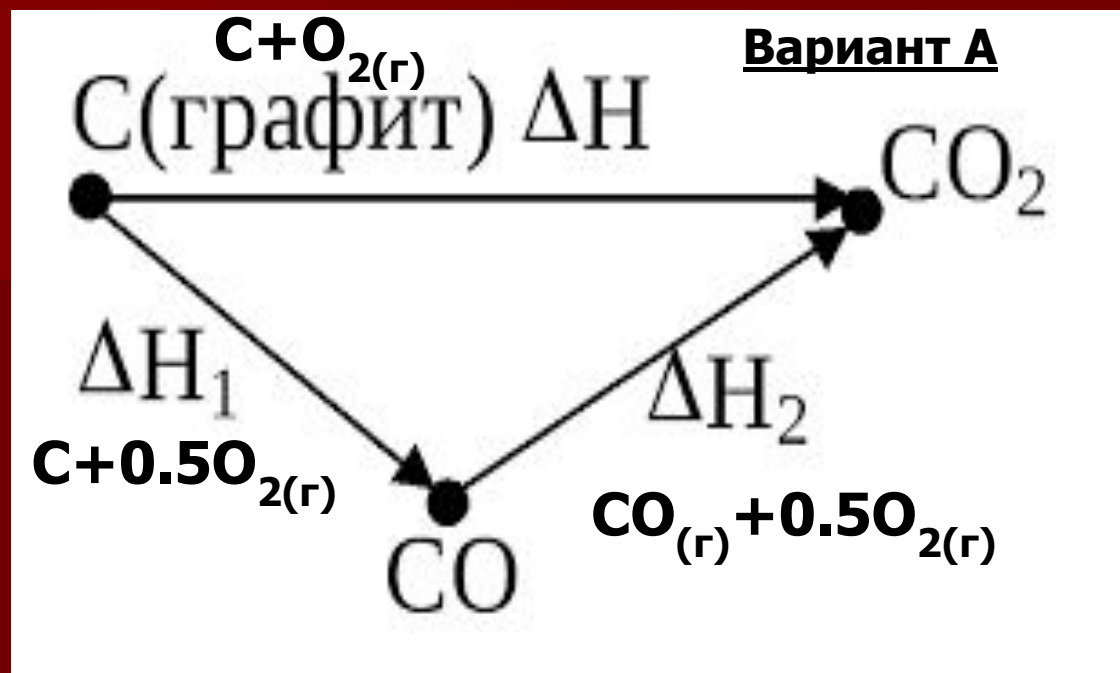
ЗАКОН ГЕССА 1836 г.



Герман Иванович Гесс (1802-1850)-
русский химик, академик Петербургский
АН, врач по образованию,
основоположник термодинамики.

Тепловой эффект
химической реакции не
зависит от пути процесса
(промежуточных стадий),
а определяется только
начальным и конечным
состоянием системы, т.е.
состоянием исходных
веществ и продуктов
реакции.

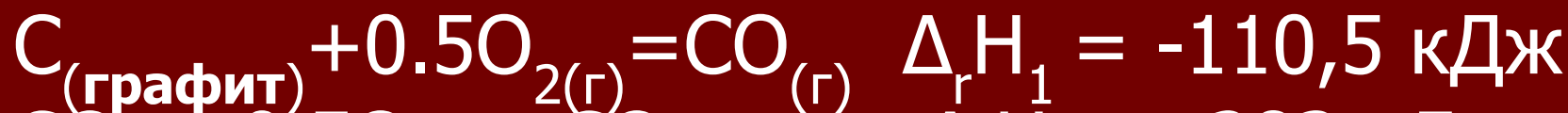




Вариант А



Вариант В



С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приводятся при одних и тех же внешних условиях, можно оперировать также, как и с алгебраическими. Их можно складывать, вычитать одно из другого. Это свойство термохимических уравнений вытекает из закона Гесса.

Наиболее важное значение закона Гесса состоит в том, что на его основе можно вычислить тепловой эффект реакции, экспериментальное проведение которой затруднено или невозможно. Вычисление проводят путем алгебраического комбинирования стехиометрических уравнений и тепловых эффектов реакций, изученных экспериментально.

Следствия из закона Гесса

Первое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и суммой энтальпий (теплот) образования (теплот) исходных веществ с учетом их стехиометрических коэф - фициентов:

$$\Delta_r H^0_{298} = \left(\sum_i \nu_i \Delta_f H^0_{298} \right)_{\text{продуктов}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta_f H^0_{298} \right)_{\text{исх. веществ}}$$

Второе следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий (теплот) сгорания исходных веществ и суммой энтальпий (теплот) сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta_r H^0_{298} = \left(\sum_i \nu_i \Delta_c H^0_{298} \right)_{\text{исх. веществ}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta_c H^0_{298} \right)_{\text{продуктов}}$$

Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа

Тепловой эффект реакции, вычисленный по первому или второму следствию из закона Гесса, относится к стандартной температуре (298 К), для которой в таблицах приводятся значения энтальпий образования или сгорания веществ. Часто необходимо знать тепловой эффект при T , отличной от стандартной.

Прежде, чем находить зависимость теплового эффекта реакции от температуры, познакомимся с понятием теплоемкости.

Теплоемкость (С, Дж/К) -
отношение количества сообщенной
теплоты веществу (системе) dQ к
наблюдаемому повышению
температуры dT в отсутствие
химических реакций, фазовых
переходов, полезной работы dW ,

$$C = dQ/dT, \text{ Дж/К}$$

Молярная и удельная теплоемкость

Удельная теплоемкость вещества – это теплоемкость, отнесенная к массе вещества

$$c = C/m \quad \text{Дж/кг} \cdot \text{К}$$

Молярная теплоемкость при постоянном объеме, $C_{V,m}$, - теплоемкость одного моля вещества.

$$c = C/n \quad \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$$

В зависимости от условий нагревания вещества в соответствии с определением теплоемкости и первым законом термодинамики для изобарного процесса $C_p = dH/dT$ изохорного $C_v = dU/dT$ (Дж/моль·К).

Для 1 моля идеального газа

$$H = U + pV = U + RT$$

$$C_p = C_v + R.$$

**Для конденсированных веществ
(жидкостей и твердых веществ)**

$$C_p \approx C_v.$$

Выведем зависимость $\Delta H^0_T = f(T)$ для реакции



Пусть H_i и H'_i - мольные энтальпии при температуре T i -того реагента и продукта.

При необратимом протекании реакции, когда вещества реагируют в количествах, равных их стехиометрическим коэффициентам, т.е.

из ν_1 и ν_2 моль исходных веществ образуется ν'_1 и ν'_2 молей продуктов реакции.

Вычислим изменение энтальпии в процессе

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_T &= (\nu'_1 H'_1 + \nu'_2 H'_2)_{\text{прод.}} - (\nu_1 H_1 + \nu_2 H_2)_{\text{исх.}} = \\ &= \sum_i \nu'_i H'_i - \sum_i \nu_i H_i \end{aligned}$$

При протекании реакции при **ПОСТОЯННОМ**
давлении ее тепловой эффект $Q_p = \Delta_r H^0_T$.

Продифференцируем уравнение по
температуре при $p = \text{const}$:

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r H^0_T)}{\partial T} \right]_p = \sum_i \nu'_i \left(\frac{\partial H'_i}{\partial T} \right)_p - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu'_i C_{pi} - \sum_i \nu_i C_{pi} = \Delta C_p$$

При **НЕВЫСОКИХ** давлениях частную
производную можно заменить на полную
 $d(\Delta_r H^0_T)/dT = \Delta C_p$.

Если реакция протекает при ПОСТОЯННОМ
объеме, для нее справедливо уравнение
 $d(\Delta_r U^0_T)/dT = \Delta C_{V_r}$.

Эти выражения - уравнения Кирхгофа
показывают зависимость теплового эффекта
реакции от температуры.

Большинство процессов идет при постоянном
давлении, поэтому используют

$$d(\Delta_r H^0_T)/dT = \Delta C_{P_r}$$

Величина ΔC_{P_r} играет *роль температурного*
коэффициента в этой зависимости, т.е. пре-
дставляет **изменение теплового эффекта**
при изменении температуры на 1К

Влияние температуры на тепловой эффект определяется знаком величины ΔC_p :

а) если $\Delta C_p > 0$, то производная положительна, что свойственно возрастающей функции, т.е. $\Delta_r H^0_T$ увеличивается с ростом T ;

б) если $\Delta C_p < 0$, то производная отрицательна, это характерно для убывающей функции, т.е. $\Delta_r H^0_T$ уменьшается с ростом T ;

в) если $\Delta C_p = 0$, то производная равна нулю $\Delta_r H^0_T = \text{const}$ и не зависит от температуры.

Для расчетов интегрируют уравнение

$d(\Delta_r H^0_T)/dT = \Delta C_p$ и получают уравнение

Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

В качестве нижнего предела обычно берут $T_1 = 298 \text{ K}$, т.к. $\Delta_r H_{298}^0$ легко вычислить по следствиям из закона Гесса. Для расчета $\Delta_r H_{T_2}^0$ необходимо знать зависимость $\Delta C_p = f(T)$, т.е. теплоемкость каждого реагента и продукта как функцию температуры.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Теплоемкость индивидуального вещества увеличивается с ростом температуры. Зависимости теплоемкости веществ определены экспериментально и записываются степенными рядами:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

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



Они справедливы в определенном температурном интервале. В справочных таблицах для каждого вещества приведены коэффициенты a , b , c , c' .

Зависимость ΔC_p в реакции от T имеет вид:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$\Delta a = (\nu'_1 a'_1 + \nu'_2 a'_2) - (\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2) = \sum \nu'_i a'_i - \sum \nu_i a_i$$

Подставим ΔC_p в уравнение Кирхгофа

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT$$

Для практических расчетов применяют следующие приближения:

1. $\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} = \text{const}$

2. принимают $\Delta C_p = \Delta C^0_{p,298} = \text{const}$, тогда

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \Delta C^0_p (T - 298)$$

Закон Кирхгофа для химической реакции

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$

$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2}$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

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

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2} \right) dT$$

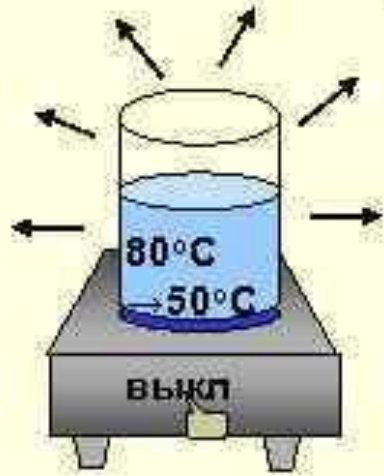
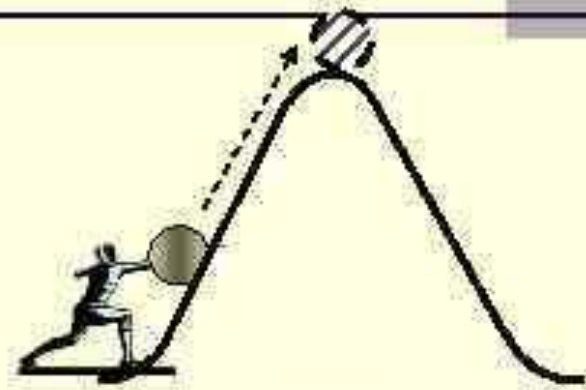
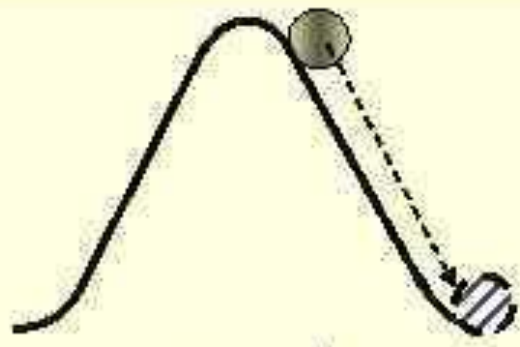
САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ И НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Химические реакции делят на самопроизвольные, т.е. протекающие без подвода энергии от внешнего источника, и несамопроизвольные, для проведения которых необходима энергетическая подпитка.

Самопроизвольные - окислительно-восстановительные реакции, идущие в гальванических элементах.

Несамопроизвольные - фотосинтез в листьях растений под действием солнечной энергии.

Самопроизвольные процессы: *Несамостоявольные процессы:*



Основным при изучении закономерностей химических процессов является вопрос о направлении самопроизвольных реакций.

В XIX веке сформулирован принцип Бертло: **самопроизвольные процессы** сопровождаются **выделением тепла, т.е. экзотермические.**

В природе – экзотермические: горение, гниение органических веществ.

Величину изменения энтальпии ΔH для оценки возможности прохождения реакции использовать невозможно.

1. Например, реакции **растворения** многих веществ **эндотермические**, процесс идет самопроизвольно



2. Распространение запаха летучих компонентов (**смешение газов**) *не сопровождается выделением или поглощением энергии.*

Т.е. на основе 1 закона термодинамики нельзя сделать вывод о направлении процесса.

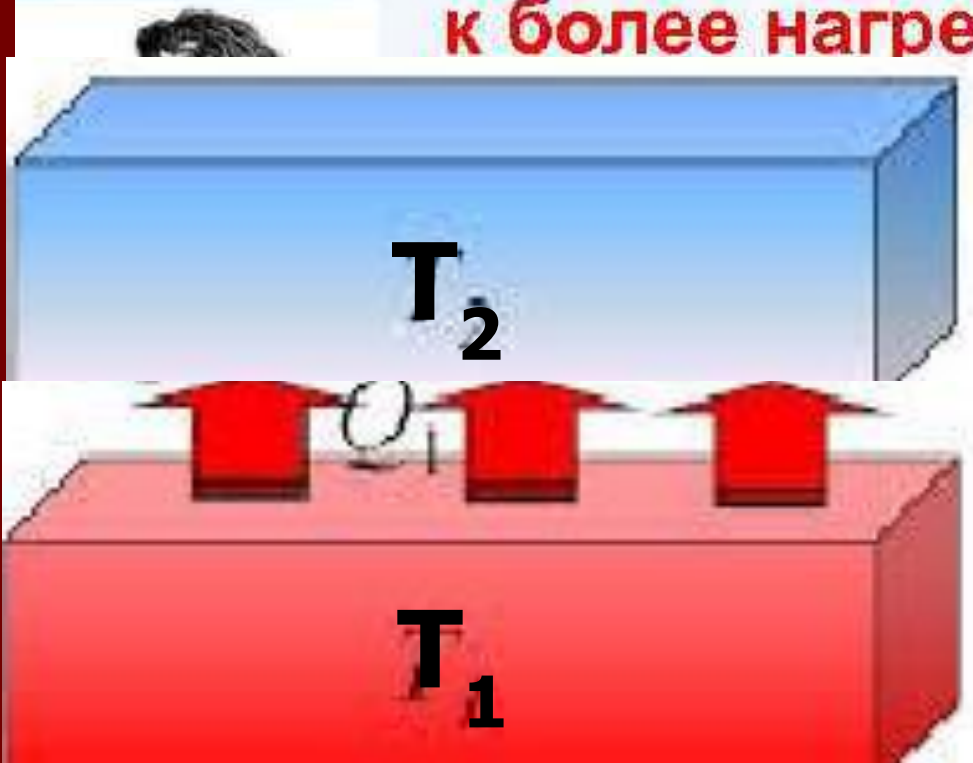
Вопрос о направлении и условиях самопроизвольного протекания процессов решается в рамках второго начала термодинамики, впервые (1850 г.), сформулированного Клаузиусом.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

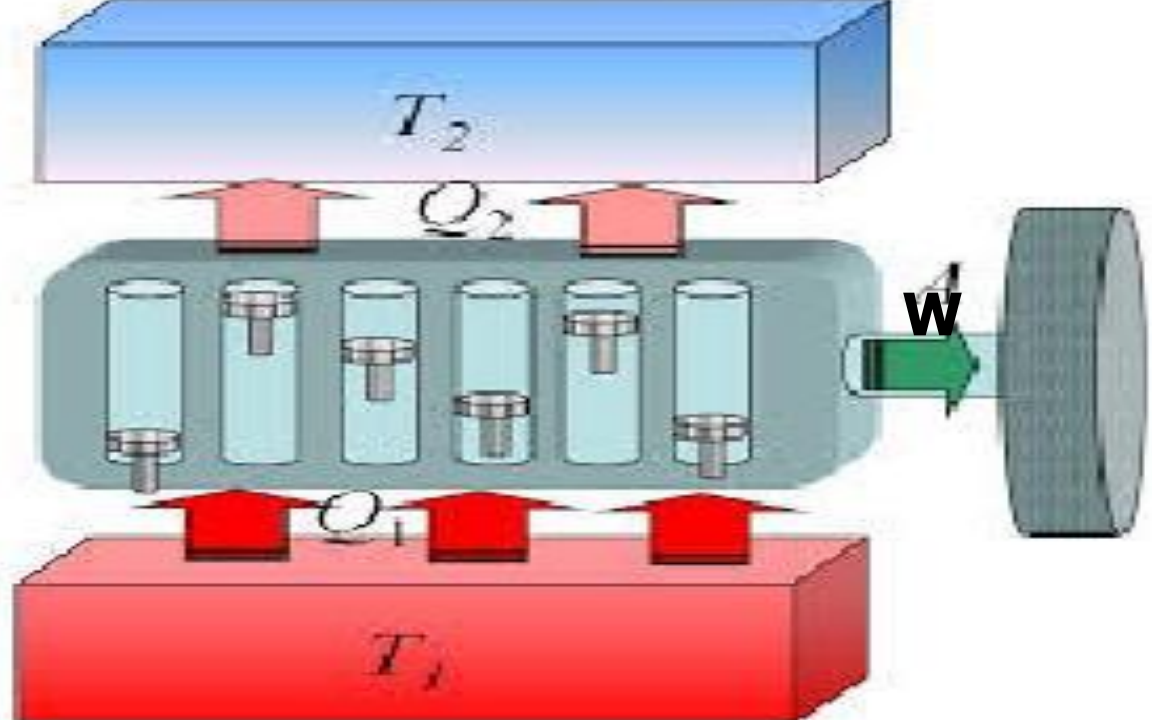
Формулировка химика Клаузиса 1850 г.

Теплота не может
самопроизвольно

переходить от более холодного тела
к более нагретому телу.



$$T_1 > T_2$$



ФОРМУЛИРОВКА ТОМСОНА 1851 Г.

Вечный двигатель второго рода,
в котором
теплота сообщаемая системе
превращается
в работу, невозможен.

Энтропия

– *функция состояния*
СИСТЕМЫ



$$dS = \frac{dQ}{T}$$

необрат

Понятие энтропии введено в 1865 году Клаузиусом. Он определил изменение энтропии термодинамической системы при обратимом процессе как отношение количества тепла ΔQ к абсолютной температуре T ,
 $\Delta S = \Delta Q / T$, Дж/К

В обратимом процессе – работа, совершаемая в необратимом процессе всегда меньше, чем в обратимом, то

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T}$$

После объединения эти уравнения примут вид

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad TdS \geq \delta Q.$$

Подставив δQ из первого закона термодинамики, получим неравенство:

$$TdS \geq dU + pdV.$$

В изолированной системе U и V - const, т.е.

$dU = 0$, $dV = 0$, получим $TdS \geq 0$, но $T > 0$, поэтому $dS \geq 0$.

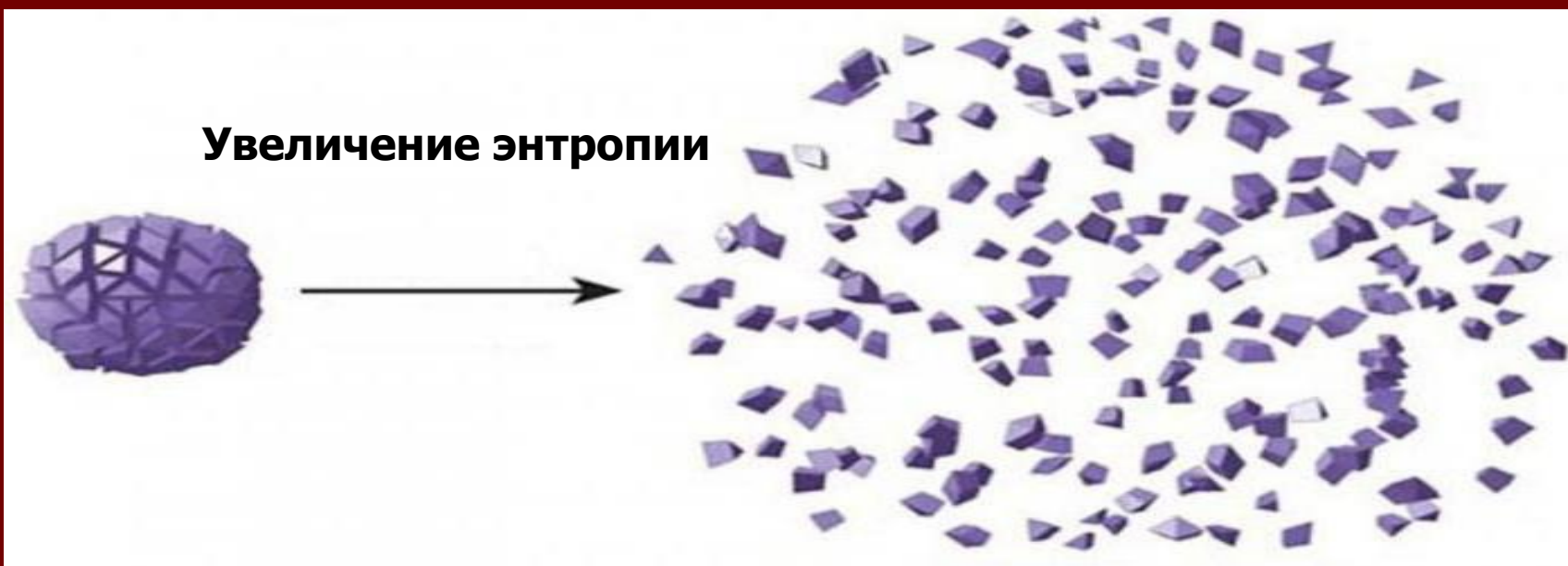
В изолированной системе знак изменения энтропии является критерием направленности самопроизвольного процесса.

- а).** Если $\Delta S = 0$ ($S = S_{\max}$ т.е. достигает своего максимального значения), то система находится в состоянии термодинамического равновесия;
- б).** Если $\Delta S > 0$ ($S \rightarrow S_{\max}$ энтропия возрастает до максимального значения), процесс самопроизвольно протекает **в прямом направлении**, т.е. термодинамически возможен;
- с).** Если $\Delta S < 0$ ($S \rightarrow S_{\min}$ энтропия убывает), то самопроизвольно может протекать лишь обратный процесс, прямой процесс термодинамически невозможен.

Увеличение энтропии



Энтропия S – мера беспорядка системы, Дж/моль·К



Только **возрастанием энтропии** можно объяснить **самопроизвольное** протекание процессов в изолированных системах :

1. передача теплоты от более нагретого тела к менее нагретому

2. взаимную диффузию (смешение) двух или нескольких химически не взаимодействующих газов.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ

1. При фазовых переходах процесс осуществляется в изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$)

$$\Delta_{\text{trs}} S = S_2 - S_1 = Q_p / T = \Delta_{\text{trs}} H / T$$

$\Delta_{\text{trs}} H$ – молярное изменение энтальпии (молярная теплота) при фазовом переходе (*transition*),

T – температура фазового перехода.

2. Изменение энтропии 1 моля идеального газа

a) в изохорном процессе ($V = \text{const}$) при **нагреве**

от T_1 до T_2 : $TdS = \delta Q = dU = C_v dT$

$$dS_v = C_v (dT/T); \quad \Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v (dT/T).$$

Если принять $C_v = \text{const}$ в интервале температур

$$T_1 - T_2 : \Delta S_v = C_v \ln(T_2/T_1)$$

б) изобарный ($p = \text{const}$) **нагрев** от T_1 до T_2 , получаем: $TdS = \delta Q_p = dH = C_p dT$
Интегрируя $dS_p = C_p (dT/T)$ и принимая $C_p = \text{const}$ в интервале температур $T_1 - T_2$, получаем $\Delta S_p = C_p \ln(T_2/T_1)$, Дж/моль·К.

в) изотермическое ($T = \text{const}$) **расширение объема** от V_1 до V_2 (для идеального газа при $T = \text{const}$, $U = \text{const}$, $dU = 0$): $TdS = \delta Q = pdV$.
Для 1 моля идеального газа $p = RT/V$, тогда $dS_T = (p/T)dV = R dV/V$. После интегрирования получим $\Delta S_T = R \ln(V_2/V_1) = R \ln(p_1/p_2)$
Если количество вещества в системе n моль, то умножаем на n молей, ΔS получаем в Дж/К.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ СМЕШЕНИИ

химически не взаимодействующих идеальных газов $\Delta_{\text{mix}} S$.

Представим изолированную систему – цилиндрическую капсулу объемом V , состоящую из k *разных по объему* V_i ячеек, разделенных перегородками.

В каждой ячейке содержится n_i молей инертного идеального газа, у всех газов $p, T = \text{const}$. Так как объемы V_i отличаются друг от друга, в соответствии с законом Авогадро число молей n_i пропорционально объему V_i . Число молей n_i различно.

При удалении перегородок самопроизвольно начинается взаимная диффузия газов (смешение), происходящая пока молекулы каждого газа равномерно не распределятся по всему объему V капсулы.

Так как газы не вступают в химическую реакцию, $T = \text{const}$, т.е. процесс рассматривают как изотермическое расширение от V_i до

$$V = \sum_i V_i$$

В соответствии с интегральным уравнением для энтропии запишем:

$$\Delta_{\text{mix}} S = R \sum_i n_i \ln V / V_i$$

У идеальных газов, находящихся при одинаковых P и T объемные (φ_i) и молярные (N_i) доли равны $\varphi_i = V_i/V = n_i/n = N_i$, а $\sum_i \varphi_i = \sum_i N_i = 1$.

Преобразуем уравнение изменения энтропии при смешении $\ln(V_i/V) = -\ln(V/V_i) = -\ln N_i$;

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i n_i \ln N_i.$$

Умножим и разделим правую часть уравнения на число молей газов n , которое можно внести под знак суммы \sum и получим

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR \sum_i N_i \ln N_i \text{ (Дж/К)},$$

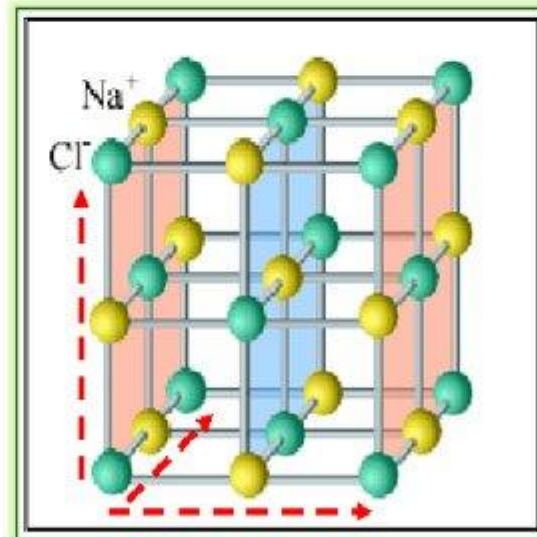
$\Delta_{\text{mix}} S > 0$ - при смешении газов энтропия системы возрастает.

ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

При температуре абсолютного нуля ($T = 0 \text{ K}$) энтропия идеальных кристаллов любого простого вещества или соединения равна нулю.

$$T = 0; S_0 = 0; \lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$$

Позволяет рассчитать абсолютную стандартную энтропию вещества в любом агрегатном состоянии (при 298 K – справочная величина).



Принцип недостижимости абсолютного нуля: при приближении температуры к абсолютному нулю тепловые свойства тел перестают зависеть от температуры, поэтому абсолютный нуль недостижим.

Стандартное значение энтропии определяют для чистого твердого вещества (жидкости, газа) при стандартных термодинамических условиях ($p=101325\text{Па}=1\text{атм}$, $T=298\text{ К}$) и записывают $S^0_{f,298}$.

Стандартная энтропия любого вещества S^0_{298} - величина положительная, изменение энтропии в процессах может быть положительным, отрицательным и равным нулю.

АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Если вещество при $T=0$ К находится в виде чистого кристалла, его энтропия $S=0$.

Для определения энтропии этого вещества в газообразном состоянии при T и $p=101525$ Па с веществом произойдет ряд превращений:

1. нагрев от $T=0$ К до $T_{\text{пл.}}$;
2. **плавление**, т.е. перевести вещество из твердого в жидкое состояние;
3. нагрев от $T_{\text{пл.}}$ до $T_{\text{кип}}$
4. **испарение**, т.е. перевести вещество из жидкого в газообразное состояние;
5. нагрев от $T_{\text{кип}}$ до T .

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{ТВ}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\text{Ж}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\text{Г}} dT}{T}$$

$C_p^{\text{ТВ}}$, $C_p^{\text{Ж}}$, $C_p^{\text{Г}}$ – изобарные теплоемкости веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях;
 $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{кип}}$ – теплоты плавления и кипения при температурах плавления $T_{\text{пл}}$ и кипения $T_{\text{кип}}$.

Для определения энтропии этого вещества в жидком состоянии при T и $p=101525$ Па используют первые 3 слагаемых.

Так как энтропии – функция состояния ее изменение в реакции в стандартных условиях рассчитывают так

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum_i \nu_i S^0_{298(\text{прод})} - \sum_i \nu_i S^0_{298(\text{ис.в-в})}$$

Изменение энтропии в химической реакции при T , отличной от 298 К, рассчитывают как

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT$$

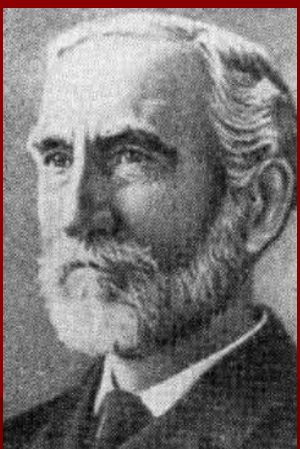
При $\Delta C_p = \text{const}$ ее можно вынести за знак интеграла, после интегрирования получим

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \Delta C_p \ln(T/298)$$

ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА – КРИТЕРИИ НАПРАВЛЕННОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОЦЕССА В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

В ходе процесса в системе изменяется как энергия, так и энтропия, поэтому необходимо ввести критерий, включающий обе составляющие.

Реальные процессы происходят в **закрытых системах**, в которых не происходит обмена массой, но происходит обмен энергией с окружающей средой.



Функцией, учитывающей оба этих фактора при $p, T = \text{const}$, является энергия Гиббса G (изобарно-изотермический потенциал)

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

ГИББС Джозайя Уиллард
(11.02.1839-28.04.1903)

Критерием направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе при $p, T = \text{const} - \Delta G$; при $V, T = \text{const} - \Delta F$

Для процессов, протекающих в изохорно – изотермических условиях, (V и T – постоянны), используется энергия Гельмгольца



Гельмгольц, Герман
Людвиг Фердинанд
(1821-1894)

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

$T\Delta S$ - связанная энергия, т.е. часть полной энергии системы, которая рассеивается в окружающей среде в виде теплоты (*потерянная работа*).

Энергия Гиббса и Гельмгольца - часть полной энергии системы, которая может быть превращена в работу в изобарно-изотермическом или изохорно-изотермическом процессах (*полезная работа*). Энергия Гиббса и Гельмгольца – **функции состояния системы**, их абсолютные значения **не** поддаются вычислению.

Для химической реакции изменение энергии Гиббса при переходе системы из состояния 1 в состояние 2: $\Delta_r G = G_2 - G_1$ при постоянном давлении ($p = 101325 \text{ Па}$) **$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T \Delta_r S^0_T$**
уравнение Гиббса-Гельмгольца

Изменение энергии Гиббса химической реакции связано с тепловым эффектом и температурой, т.к. **$\Delta_r H^0_T = f(T) \neq \text{const}$** ; **$\Delta_r S^0_T = f(T) \neq \text{const}$** , показывает, что знак и величина энергии Гиббса зависит от двух факторов энтальпийного (энергетического) и энтропийного.

От соотношения этих факторов зависит термодинамическая возможность самопроизвольного протекания реакции в **закрытой системе при $p, T = \text{const}$**

С одной стороны в ходе химической реакции система стремится прийти к минимальному уровню внутренней энергии, выделив часть ее в форме теплоты или работы ($\Delta_r H^0_T < 0$), с другой - система стремится занять наиболее вероятное состояние с максимумом беспорядка, т.е. максимумом энтропии - $\Delta_r S^0_T > 0$.

$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T \Delta_r S^0_T$ Рассмотрим варианты, возможные при проведении химических реакций:

а) $\Delta_r H^0_T < 0$; $\Delta_r S^0_T > 0$, то $\Delta_r G^0_T < 0$ при всех значениях температуры, процесс **термодинамически возможен при любой** температуре;

б) $\Delta_r H^0_T < 0$; $\Delta_r S^0_T < 0$, тогда $\Delta_r G^0_T < 0$ при $T < \Delta_r H^0_T / \Delta_r S^0_T$; т.е. реакция термодинамически возможна в **низкотемпературном режиме**;

в) $\Delta_r H^0_T > 0$; $\Delta_r S^0_T > 0$, тогда $\Delta_r G^0_T < 0$ при $T > \Delta_r H^0_T / \Delta_r S^0_T$ - процесс термодинамически возможен при **высоких температурах**;

г) $\Delta_r H^0_T > 0$; $\Delta_r S^0_T < 0$, тогда $\Delta_r G^0_T > 0$ - – оба фактора действуют в неблагоприятном направлении, реакция **невозможна при любых температурах**.

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния системы, возможен ее расчет по стандартным энергиям Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta_r G^0_{298} = (\sum_i \nu_i \Delta_f G^0_{298})_{\text{продуктов}} - (\sum_i \nu_i \Delta_f G^0_{298})_{\text{исх. веществ}}$$

Стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$ - изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моля соединения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых модификациях при стандартных условиях.

$\Delta_f G^0_{298} = 0$ для простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых состояниях, а для сложных - в справочнике, а если ее нет, можно рассчитать $\Delta_f G^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} - 298 S^0_{f,298}$

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Характеристика растворов и их классификация

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или большего числа компонентов, состав которой может изменяться.

По агрегатному состоянию растворы различают *твердые* (сплавы, минералы), *жидкие* растворы (соль, сахар в воде). *газообразные* (воздух).

На практике чаще имеют дело с жидкими растворами.

Жидкие растворы получают смешением жидкостей, растворением твердых веществ и газов в жидкостях, плавлением твердых систем, содержащих более одного компонента.

В жидких растворах различают **растворитель** и **растворенное вещество**.



Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, называют **растворителем (1)**.

Остальные вещества, присутствующие в растворе, называют **растворенное вещество (2)**. Если вещества взяты в одинаковых количествах, то растворитель - это вещество, агрегатное состояние которого совпадает с состоянием раствора.

Различают идеальные, разбавленные и неидеальные растворы.

В *идеальном* растворе

а) силы взаимодействия между молекулами разных видов равны силам взаимодействия между молекулами одного вида;

б) смешение компонентов происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H = 0$) и без изменения объема ($\Delta V = 0$), т.е. так, что объем раствора равен сумме объемов компонентов.

Образование раствора из компонентов – процесс самопроизвольный, в котором, как и в самопроизвольном процессе, протекающем в закрытой системе под влиянием двух факторов p и T :

1. энергия Гиббса уменьшается $\Delta G < 0$;
2. энтропия возрастает $\Delta S > 0$.

Идеальные растворы могут образовываться из веществ, молекулы которых, сходны по **полярности, строению, химическому составу**. Примеры идеальных растворов: изотопы, изомеры, смеси ряда гомологов.

Термодинамические характеристики идеального раствора выражают через парциальные мольные величины:

$$\Delta G = N_1 \Delta G_1 + N_2 \Delta G_2; \quad \Delta V = N_1 \Delta V_1 + N_2 \Delta V_2$$

Предельно разбавленные – растворы, в которых концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

Неидеальные – растворы, не подчиняющиеся закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов. Равновесные свойства неидеальных растворов определяют эмпирически.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы подразделяют на **электролиты** и **неэлектролиты**.

Способы выражения концентраций растворов

Для характеристики раствора используют понятия *состав* раствора или концентрация компонентов. Различают несколько способов выражения концентрации:

доля компонента в растворе (массовая, объемная, молярная) определяется отношением количества данного компонента (по массе, объему или числу молей) ко всему количеству раствора.

Массовая доля компонента $W_i = m_i / \Sigma m_i$

Объемная доля $\varphi_i = V_i / \Sigma V_i$

Молярная доля i -го компонента (N_i) - отношение числа молей i -го компонента (n_i) к сумме числа молей всех компонентов в растворе (Σn_i): $N_i = n_i / \Sigma n_i$

W_i, φ_i, N_i - могут изменяться от 0 до 1.

Молярность (C_2) – число молей растворенного вещества

в 1 л раствора: $C_2 = n_2 / V$

n_2 – число молей растворенного вещества; V –
объем раствора, л(дм³)

Моляльность (m_2) – число молей, растворенного

вещества в 1 кг растворителя $m_2 = (n_2 / g_1) \times 1000$

n_2 – число молей растворенного вещества; g_1 –
масса растворителя, г; 1000 – коэффициент
перерасчета из г в кг.

Термодинамическая теория растворов

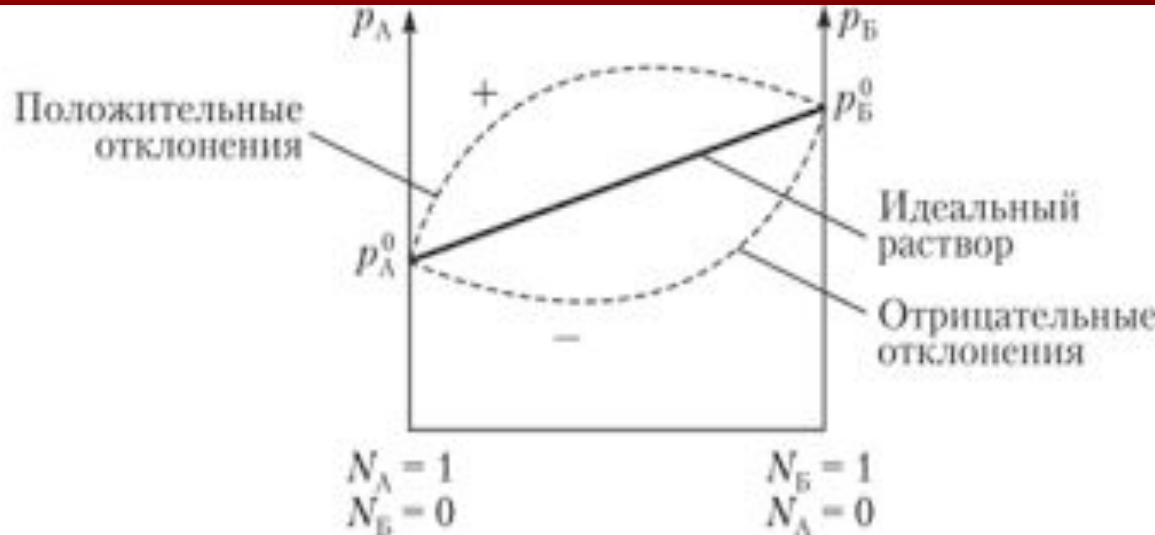
Основной вопрос термодинамической теории растворов - установление *зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов.*

Для реальных растворов термодинамической теории до настоящего времени не создано. Существует теория для идеальных растворов.

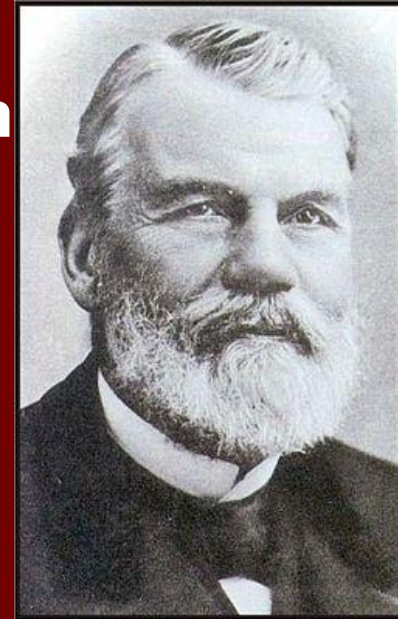
При анализе результатов измерений давления насыщенного пара растворов в 1884 г. **Рауль** обнаружил закономерность: **при постоянной температуре ($T = \text{const}$) равновесное парциальное давление каждого компонента (p_i) равно давлению этого компонента в чистом виде (p_i^0) при данной температуре, умноженному на его мольную долю (N_i), в растворе, т.е. $p_i = p_i^0 N_i$.**

Раствор - идеальный, если он подчиняется закону Рауля во всей области концентраций от $N_i = 0$ до $N_i = 1$ при всех T и p .

Зависимость парциального давления p от мольной доли компонента N в растворе – прямая линия.



Франсуа
Мари
Рауль



Для реальных растворов наблюдаются отклонения от з. Рауля.

Положительное отклонение связано с бóльшим притяжением **однородных** молекул друг к другу, чем разнородных, что облегчает их переход в газовую фазу.

При значительном притяжении **разнородных** молекул в растворе (сольватация, образование химических соединений) переход молекул в газовую фазу затруднен, и приводит к **отрицательному** отклонению от закона Рауля.

Если **идеальный раствор** состоит из **двух летучих компонентов**, то закон Рауля справедлив для растворителя $p_1 = p_1^0 N_1$ и растворенного вещества $p_2 = p_2^0 N_2$.

Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов - **закон Дальтона**

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2. \text{ Т.к. } N_1 + N_2 = 1$$
$$p = p_1^0 N_1 + (p_2^0 - p_1^0) N_2$$

В предельно разбавленных растворах, когда концентрация растворенного вещества, бесконечно мала, давление пара **растворителя** следует **закону Рауля**: $p_1 = p_1^0 N_1 = p_1^0 (1 - N_2)$

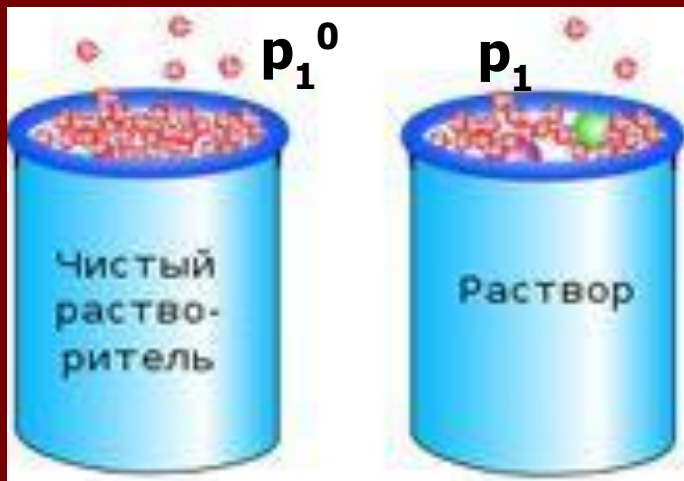
Растворенное вещество не подчиняется закону Рауля, а следует **закону Генри**: при постоянной температуре парциальное давление пара растворенного жидкого (газообразного) вещества пропорционально его мольной доле **$p_2 = K_2 N_2$**
 K_2 – константа Генри, зависит от природы компонентов раствора и температуры, но не зависит от давления.

Т. о., в теории предельно разбавленных растворов проводится выделение основного компонента – растворителя, из всех компонентов, образующих раствор. Поэтому эта теория идеально подходит для выяснения вопроса о влиянии примесей на свойства чистого растворителя: изменение температуры замерзания и кипения, появление осмотического давления.

Температура кипения разбавленных растворов нелетучих веществ. Эбулиоскопия

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению.

Установлено, что давление пара над раствором нелетучего вещества P_1 ниже, чем над чистым растворителем p_1^0 .



Поэтому температура кипения раствора T_1 выше температуры кипения чистого растворителя T_1^0 . Разность температур $T_1 - T_1^0 = \Delta T_{\text{кип}}$ характеризует повышение температуры кипения раствора.

Опытным путем Раулем было найдено, что в бесконечно разбавленных растворах, повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_1 - T_1^0 = K_{\text{э}} m_2 = K_{\text{э}} (g_2 \times 1000) / (g_1 \times M_2)$$

m_2 – моляльность раствора; g_1, g_2 – навески растворителя и растворенного вещества;
 M_2 – молярная масса растворенного вещества.
 $K_{\text{э}}$ – эбулиоскопическая постоянная

Эбулиоскопическая постоянная ($K_э$) характеризует природу растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Приведенное уравнение справедливо для **бесконечно разбавленных неэлектролитов**, например, глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Растворы электролитов вследствие диссоциации растворенного вещества дают более высокую температуру кипения. Поэтому в уравнение вносят изотонический коэффициент ($i > 1$)

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_1 - T_1^0 = i K_э m_2$$



Эбулиоскопия – метод исследования растворов, основанный на измерении повышения их температуры кипения по сравнению с чистым растворителем. Используют для определения молекулярной массы растворенного вещества.

Температура замерзания разбавленных растворов. Криоскопия

Жидкость начинает кристаллизоваться, когда давление насыщенного пара над раствором и над твердым растворителем будет одинаковым.

Рауль показал, что в бесконечно разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя T_1^0 и раствора T_1 ($\Delta T_{\text{зам}} = T_1^0 - T_1$) пропорциональна концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_1^0 - T_1 = K_{\text{кр}} m_2 = K_{\text{кр}} (g_2 \times 1000) / (g_2 \times M_2)$$

$K_{\text{кр}}$ — криоскопическая постоянная растворителя

Растворы электролитов дают большее понижение температуры замерзания вследствие диссоциации растворенного вещества на ионы; учитывает это явление изотонический коэффициент ($i > 1$)

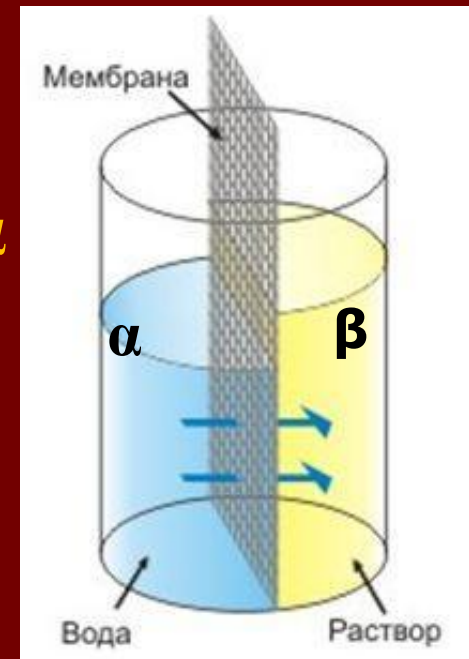
$$\Delta T_{\text{зам}} = T_1^0 - T_1 = i K_{\text{кр}} m_2 = K_{\text{кр}} (g_2 \times 1000) (g_2 \times M_2)$$

Криоскопия – метод исследования растворов, в основе которого лежит измерение понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. Повышение температуры кипения $T_{\text{кип}}$ примерно на порядок меньше, чем понижение температуры замерзания $T_{\text{кзМ'}}$, поэтому для определения молярной массы растворенного вещества M_2 используют последнее уравнение.

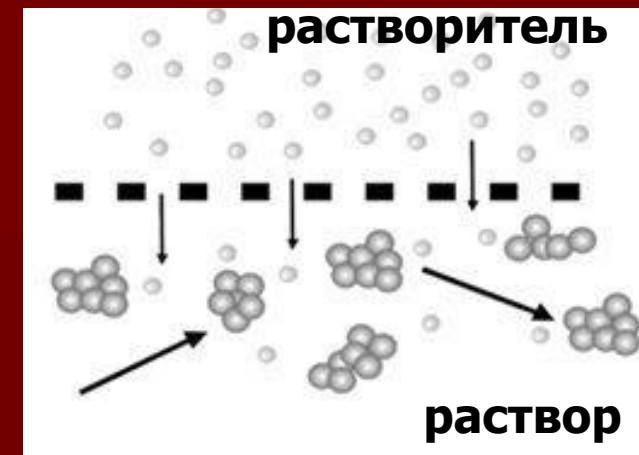
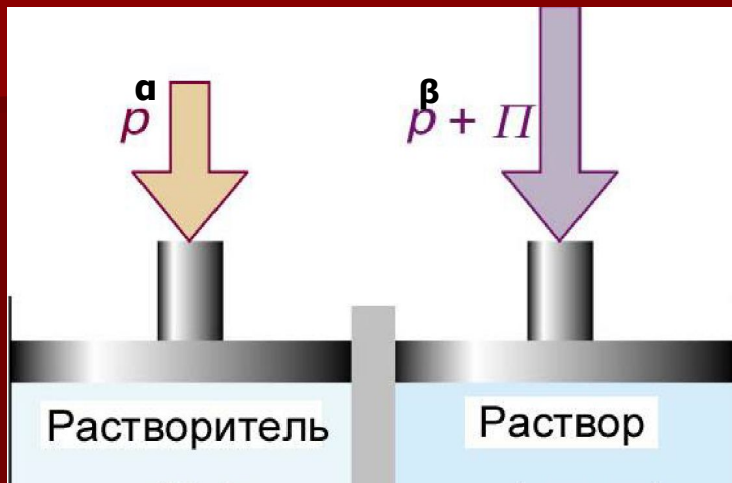
Осмотическое давление. Коллигативные свойства

Рассмотрим бинарный предельно разбавленный раствор. Пусть два образца этого раствора α и β , отличающиеся друг от друга концентрациями компонентов, разделены полупроницаемой перегородкой, которая пропускает молекулы **растворителя** и не пропускает молекулы растворенного вещества.

Пусть температура и давление по обе стороны перегородки одинаковы. Если концентрация растворителя в растворе α больше, чем в растворе β , то будет происходить перенос растворителя от раствора α к раствору β .



Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку называют ОСМОСОМ.



Для сохранения состава обоих растворов неизменным, необходимо к этим растворам

приложить неодинаковые давления, так чтобы $p^b > p^a$. Разность $p^b - p^a = \pi$ называют ОСМОТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Вант-Гофф, показал, что осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа занимало тот же объем, что и раствор $\pi = n_2RT/V = C_2RT$

π – осмотическое давление, атм.;

n_2 – число молей растворенного вещества;

C_2 – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая, независящая от природы растворителя и растворенного вещества.

Осмотическое давление играет большую роль в биологических процессах, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях. В живых организмах есть полупроницаемые перегородки – мембраны - оболочки клеток.

Если поместить клетки в дистиллированную воду, они набухают, затем оболочки разрываются – **ЛИЗИС**. Если эритроциты поместить в воду, то они окрасят ее в красный цвет – **ГЕМОЛИЗ**.

В растворах с высокой концентрацией солей, происходит сморщивание клеток из-за потери воды – **ПЛАЗМОЛИЗ**.

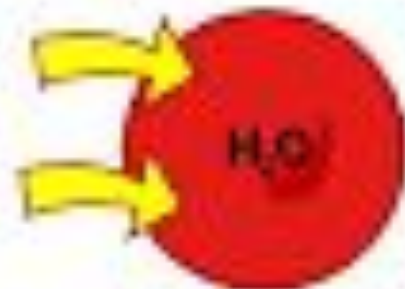
Осмотическое давление - главная действующая сила, обеспечивающая движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершины.

Т.о., осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения растворителя в присутствии малых количеств растворенных веществ пропорционально мольной доле растворенного вещества, поэтому их называют **коллигативными** (зависящими от количества молей) свойствами растворов.

плазмолиз



ЛИЗИС





Кинетика и катализ

Химическая кинетика и основные понятия

Химическая термодинамика указывает на принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях, рассматривая начальное и конечное состояние системы, а развитие реакции во времени (ее скорость и механизм) не исследует.

Раздел химии, изучающий скорости и механизмы реакций, называют химической кинетикой.

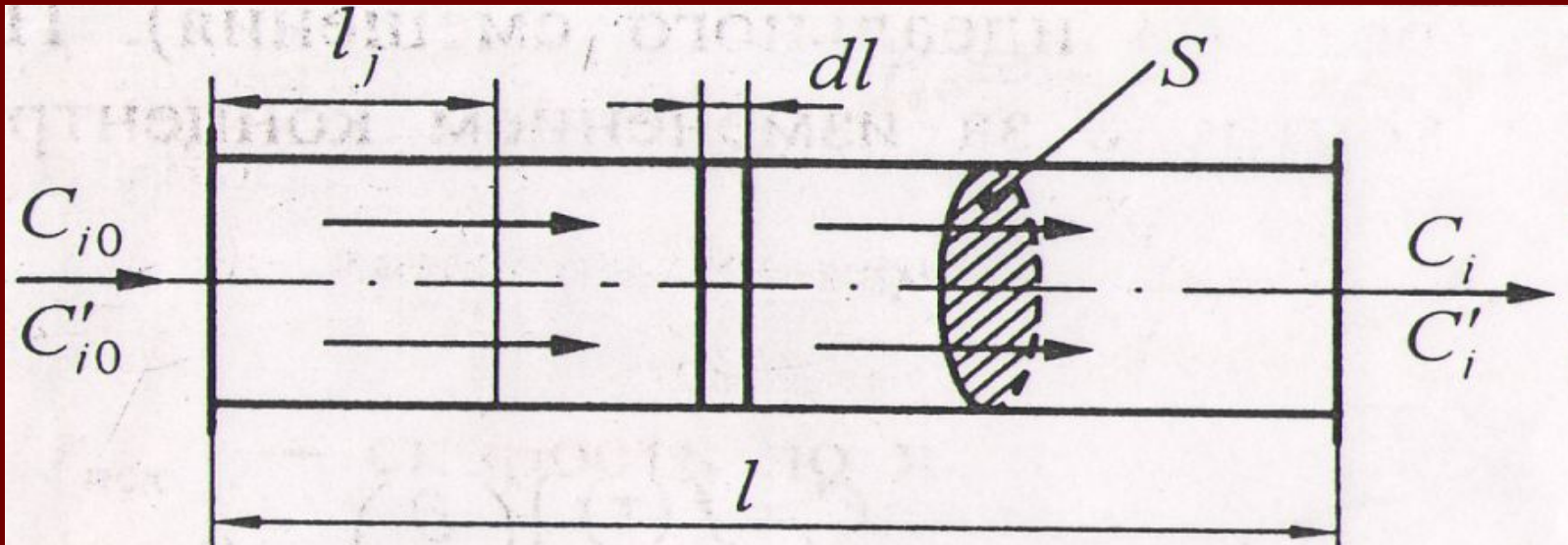
Необходимость учета кинетических факторов докажем реакция синтеза NH_3 из простых веществ

$$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})} \quad \Delta G^{\circ}_{298} = -16,48 \text{ кДж/моль}$$

С точки зрения термодинамики осуществима в стандартных, но не реализуется на практике из-за очень малой скорости процесса

Химические реакции осуществляют тремя способами:

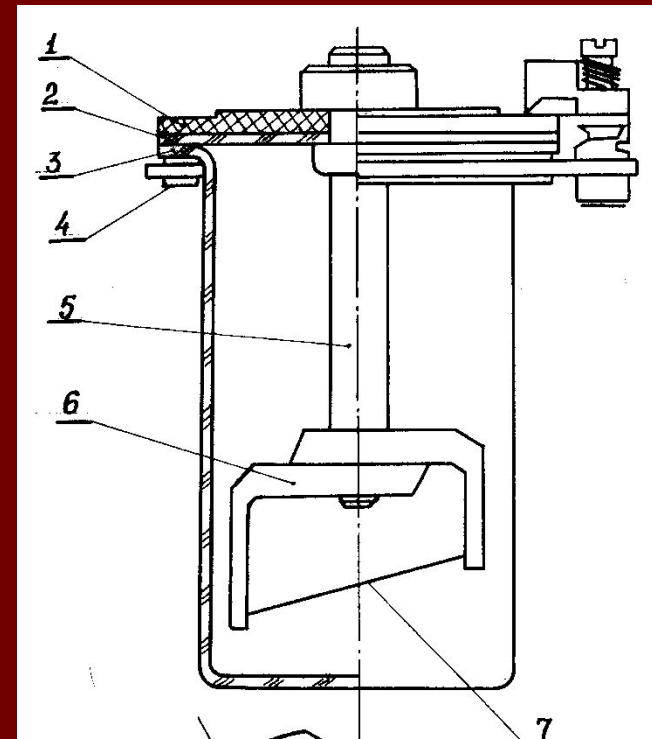
1. Динамический способ проводят в реакторе идеального вытеснения, представляющем трубу, через которую движется элемент объема реакционной смеси Sdl (S – площадь поперечного сечения; dl – элементарная длина). Система – **открытая**, т.е. обменивается с окружающей средой массой.



В реакторе перемешивание отсутствует.
Реакционная смесь непрерывно подается и непрерывно выводится из нее, по истечении некоторого времени процесс становится стационарным, т.е. в каждой точке реактора сохраняется постоянство температуры и концентраций исходных веществ и продуктов реакции во времени

2. Статистический способ проводят в автоклавах (закрытых химических реакторах с повышенным давлением) или закрытых емкостях. Выравнивание температуры и концентраций реагентов в объеме реактора достигается перемешиванием (реактор идеального смешения). Путем отбора проб возможен контроль за изменением концентрации реагента во времени. Процесс – периодический и нестационарный во времени:

$$C_i = f(\tau).$$



3. Если в закрытый реактор с перемешиванием непрерывно подавать исходные вещества и с той же скоростью отводить из него продукты, то система становится открытой. Метод проведения реакции - **проточно-циркулярный**

Скорость химической реакции характеризует интенсивность протекания процесса. Она обозначается буквой W .

Скорость реакции – число химических превращений в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенных процессов реакционное пространство – это **объем** реактора (V), для гетерогенных - площадь поверхности границы раздела фаз S .

2. Статистический способ проводят в автоклавах (закрытых химических реакторах с повышенным давлением) или закрытых емкостях. Выравнивание температуры и концентраций реагентов в объеме реактора достигается перемешиванием (реактор идеального смешения). Путем отбора проб возможен контроль за изменением концентрации реагента во времени. Процесс – периодический и нестационарный во времени:

$$C_i = f(\tau).$$

2. Статистический способ проводят в автоклавах (закрытых химических реакторах с повышенным давлением) или закрытых емкостях. Выравнивание температуры и концентраций реагентов в объеме реактора достигается перемешиванием (реактор идеального смешения). Путем отбора проб возможен контроль за изменением концентрации реагента во времени. Процесс – периодический и нестационарный во времени:

$$C_i = f(\tau).$$

Элементарные химические реакции.

Закон действующих масс

Элементарная – химическая реакция, протекающая в одну стадию (элементарный акт).

Большинство химических реакций – сложные. В сложных химических реакциях есть **исходное вещество** A_i и **продукт** A'_i , образуются и расходуются **промежуточные продукты** A^*_i .

Механизм сложной реакции – совокупность нескольких отличающихся друг от друга элементарных стадий и промежуточных веществ.

Реакции делят на обратимые и необратимые, которые идут в одном направлении до практически полного расходования хотя бы одного из реагентов.



**Зависимость
скорости реакции от
температуры**

* - из расчета по курсу 27 руб/долл.

Благодарю за внимание!