

# **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.

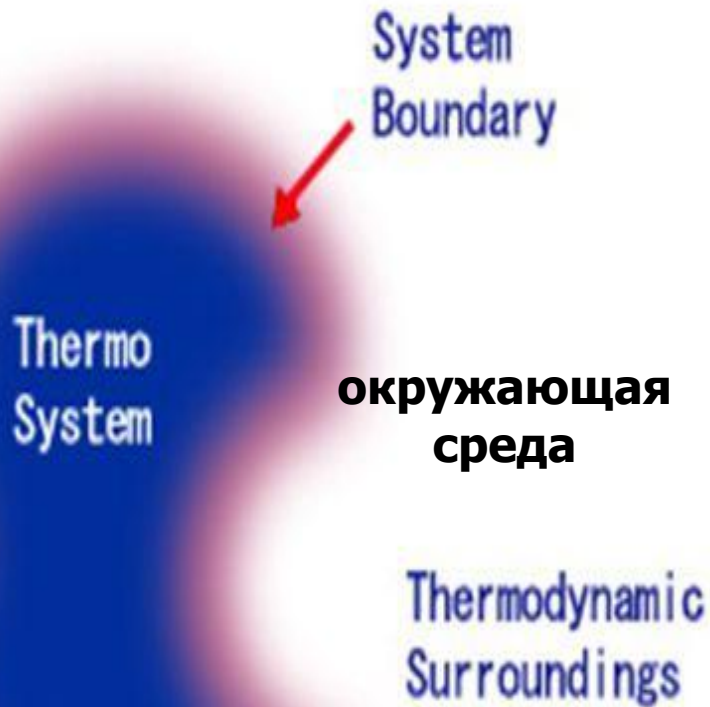


# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

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  $dU$ .

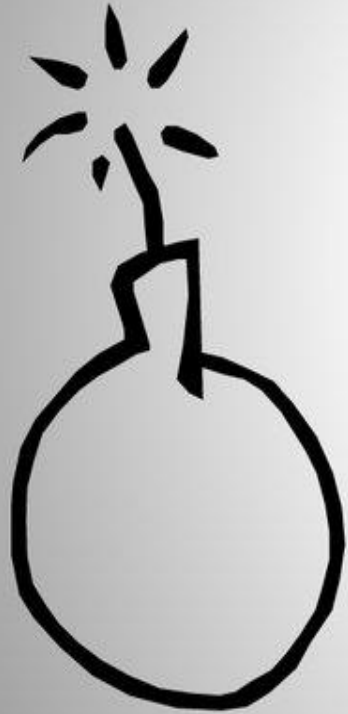


# Первое начало термодинамик и

1



# Первый закон термодинамики



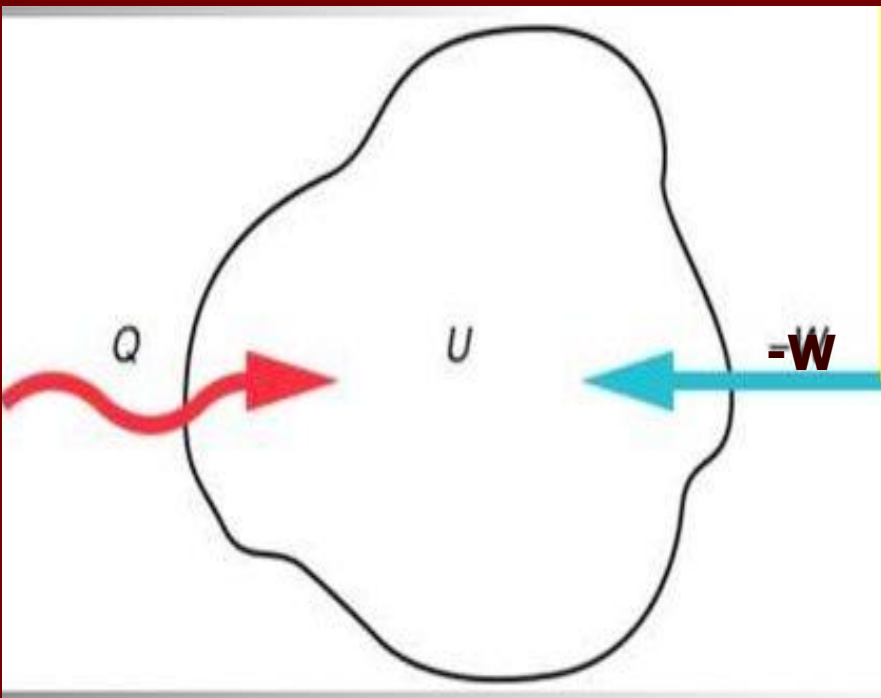
Первый закон термодинамики является постулатом: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта.

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  $\Delta U$  и на совершение работы системой  $W$**



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

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

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

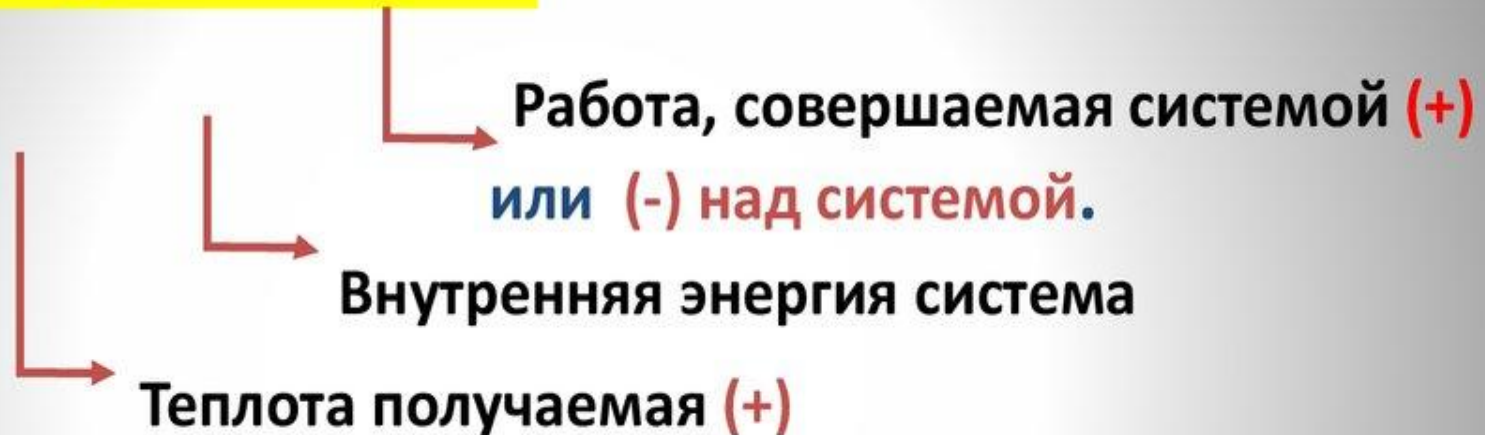
**Для элементарных процессов с бесконечно малыми изменениями параметров:**

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

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  $p$ , изотермическом

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

уравнение примет вид:

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

теплота, сообщенная систе-

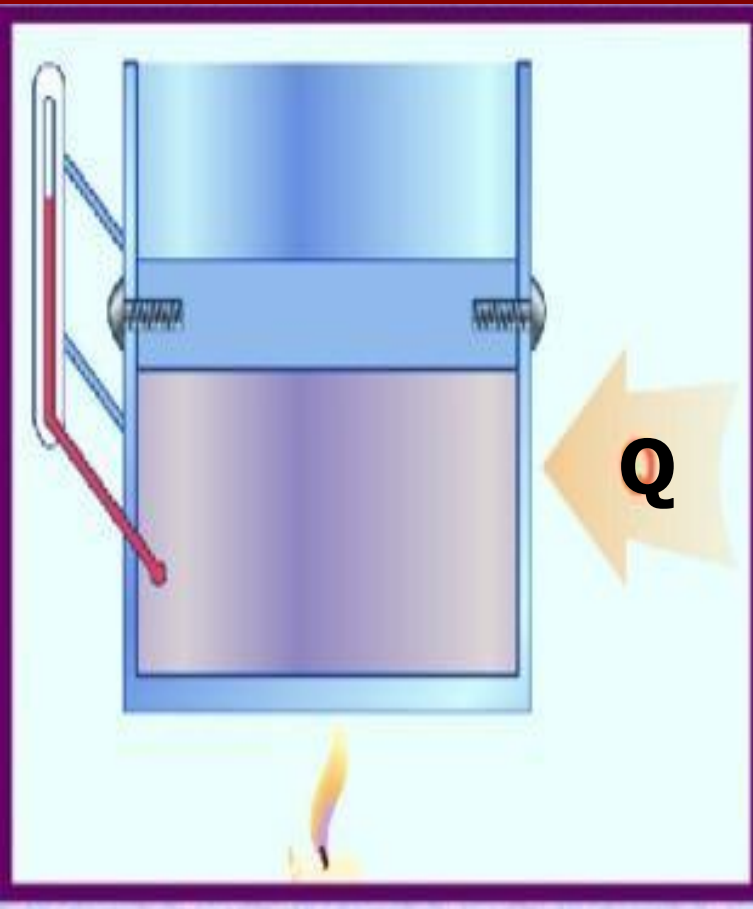
, расходуется на соверше-

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.

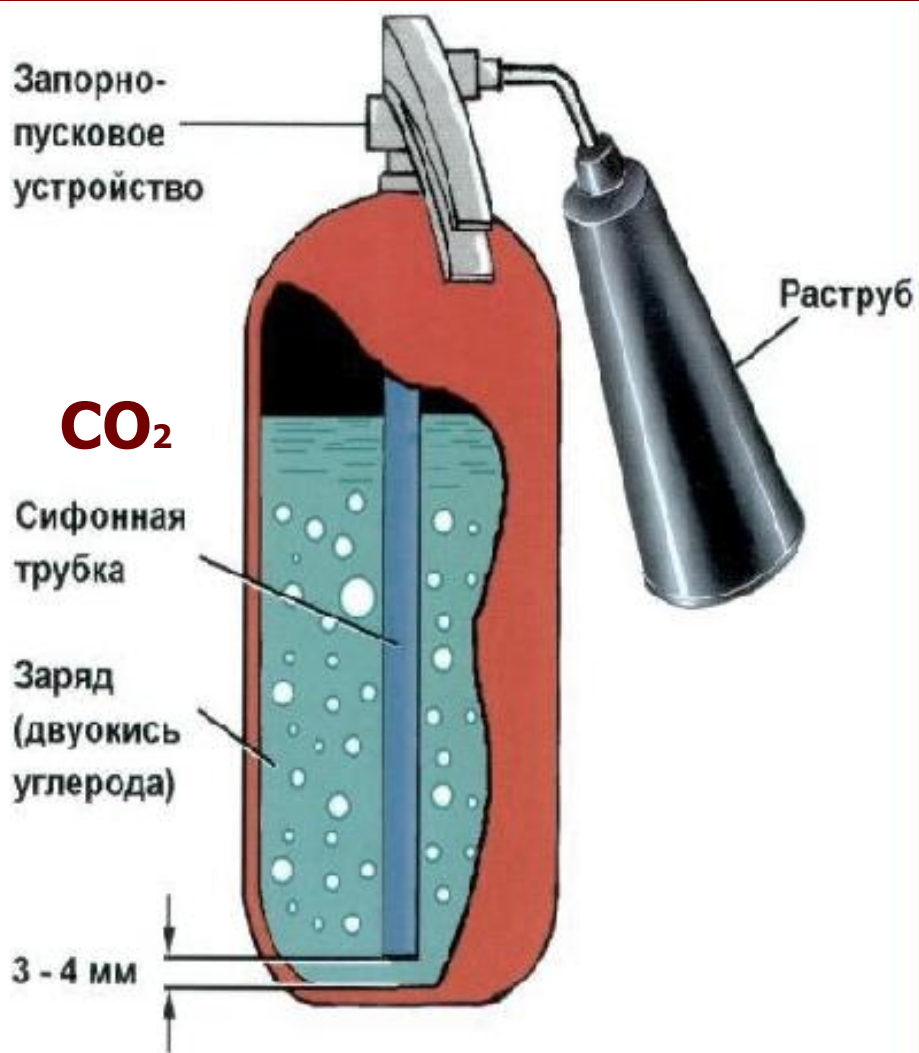
# Адиабатное расширение



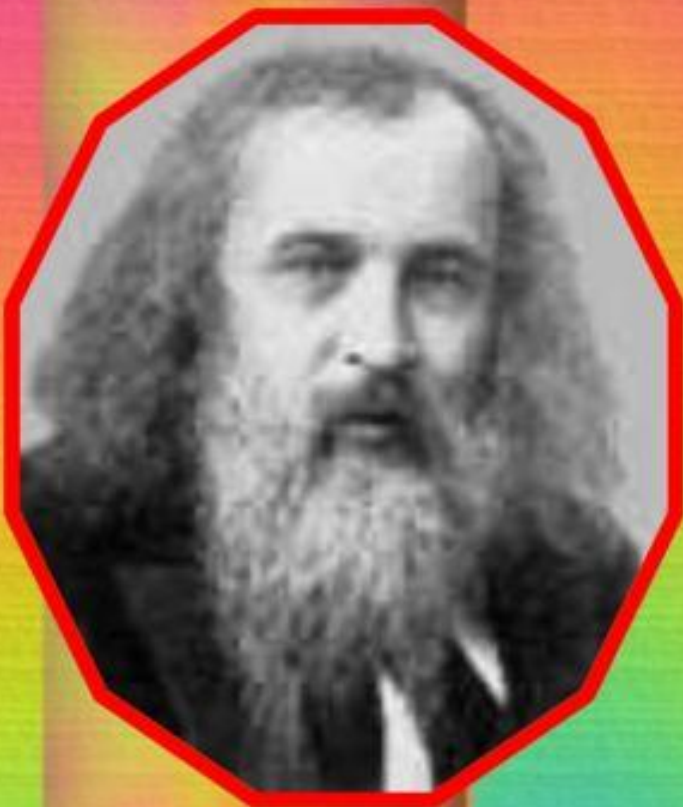
**Процесс образования облака начинается с того, что нагретый воздух, содержащий водяные пары, поднимается вверх и быстро расширяется. Это расширение - адиабатное, так как воздух поднимается быстро. При адиабатном расширении воздух не получает теплоты извне, совершает работу только за счёт собственной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

# Адиабатное расширение

В углекислотном огнетушителе в качестве огнетушащего вещества выступает  $\text{CO}_2$  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  $101325\text{ Па}$  -  $\Delta_f H^0_{298}$  *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

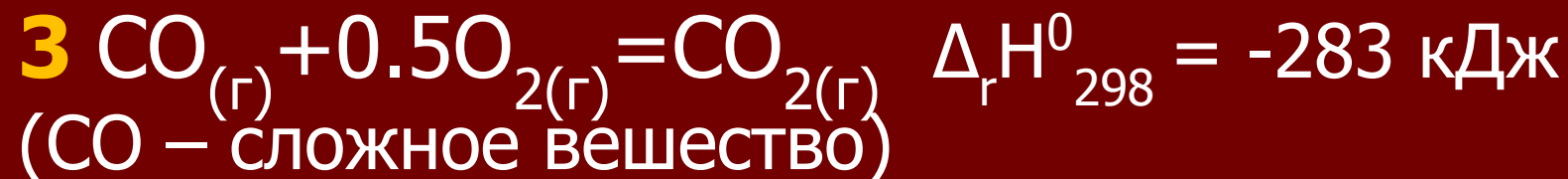
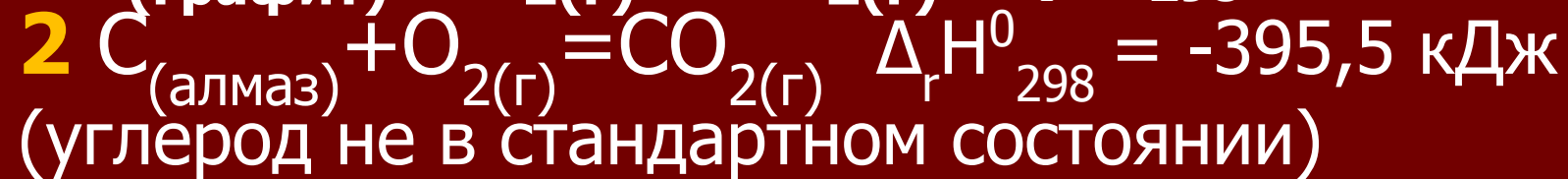
$$\Delta_f H^0_{298} = 0$$

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  $\text{CO}_2$ ?





## 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).

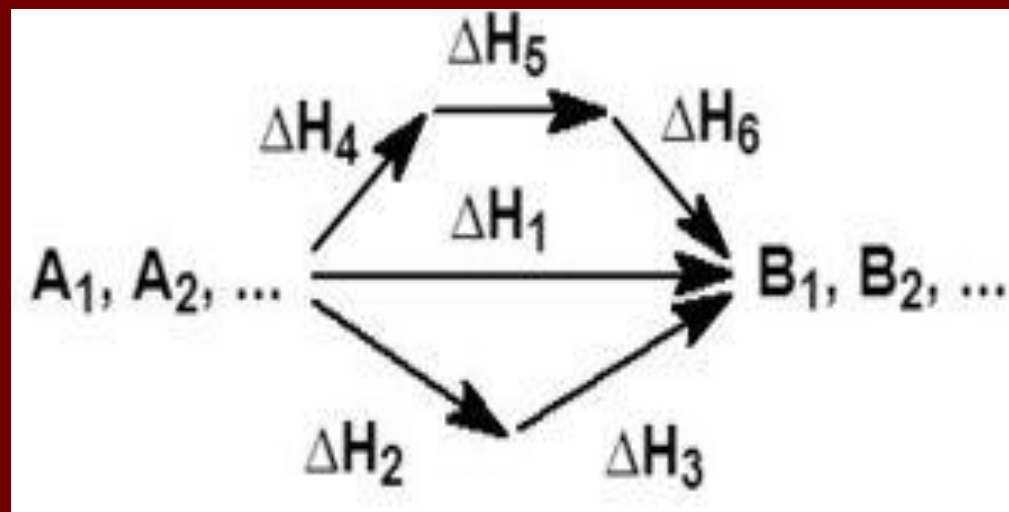
Эту величину применяют для органических веществ. При сгорании углеводородов продукты -  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ . Стандартная энтальпия сгорания  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , газообразного  $\text{CO}_2$  и др. высших оксидов при любой температуре -  $\Delta_c H^0_{298} = 0$ , 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.

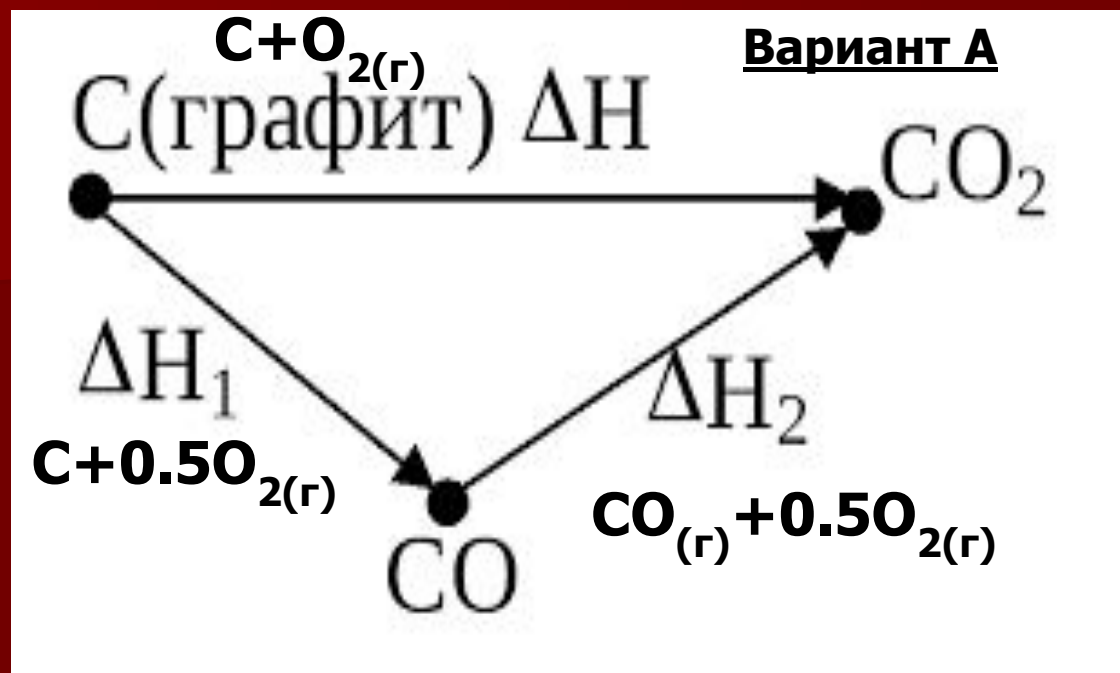
# ЗАКОН ГЕССА 1836 г.



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

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.

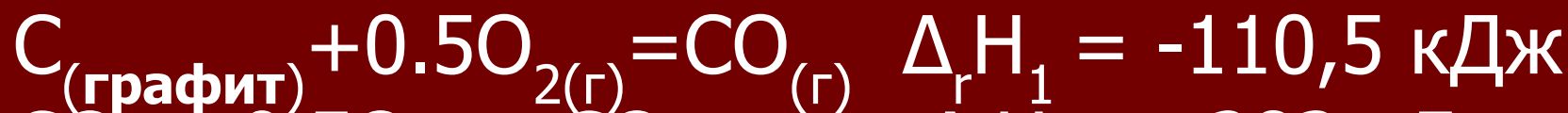




## Вариант А



## 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 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  $\nu_1$  и  $\nu_2$  моль исходных веществ образуется  $\nu'_1$  и  $\nu'_2$  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  $\Delta C_{P_r}$  играет *роль температурного коэффициента* в этой зависимости, т.е. представляет **изменение теплового эффекта при изменении температуры на 1К**

Влияние температуры на тепловой эффект определяется знаком величины  $\Delta C_p$ :

**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  $\Delta C_p$  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  $\Delta C_p$  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

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

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

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

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

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

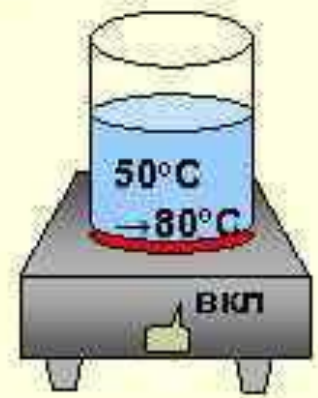
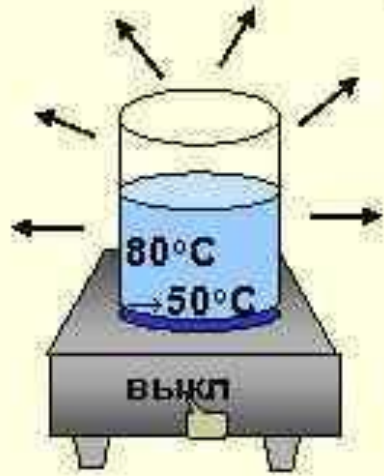
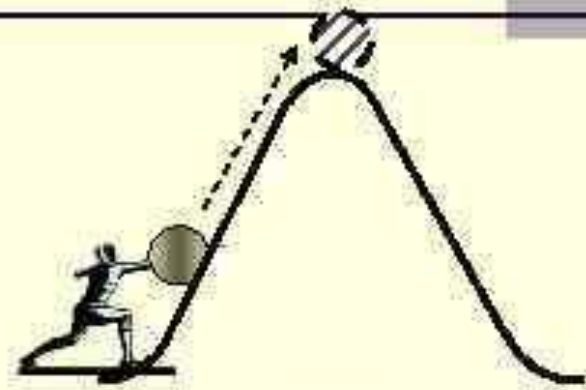
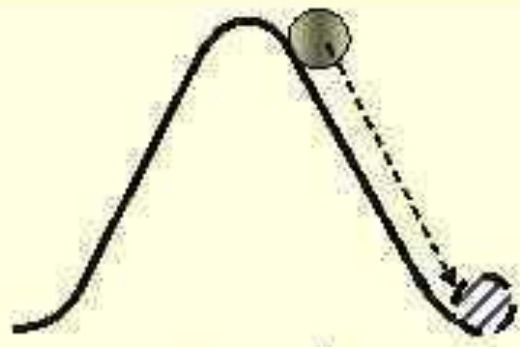
# САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ И НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

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: Несамостоятельные 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  $\Delta H$  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.*

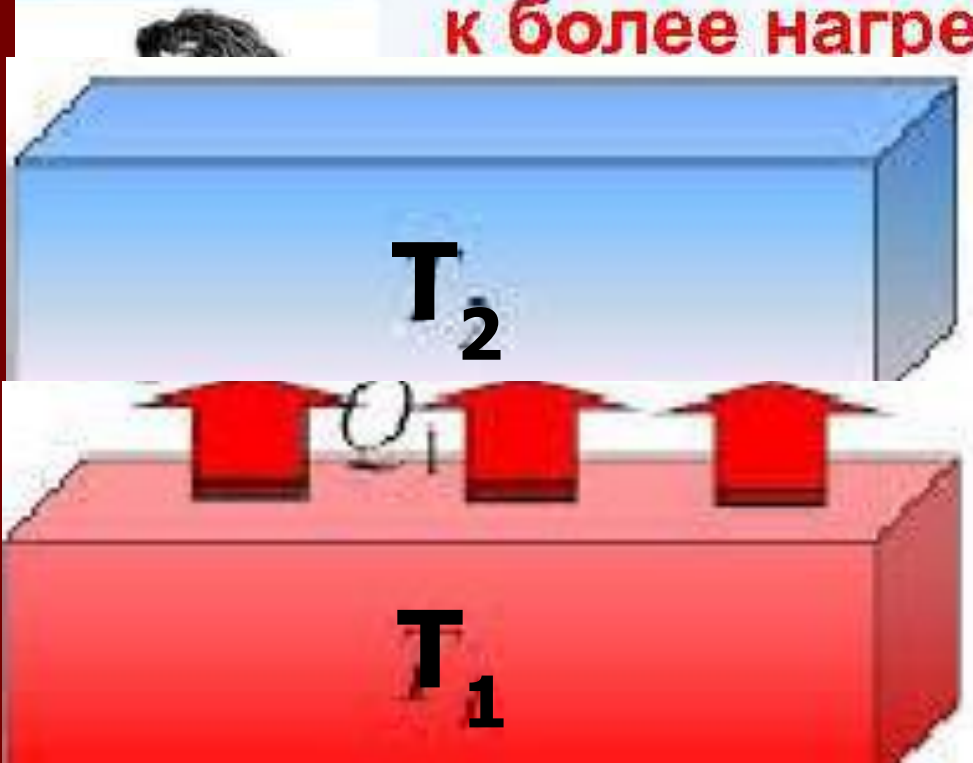
**Т.е. на основе 1 закона термодинамики нельзя сделать вывод о направлении процесса.**

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

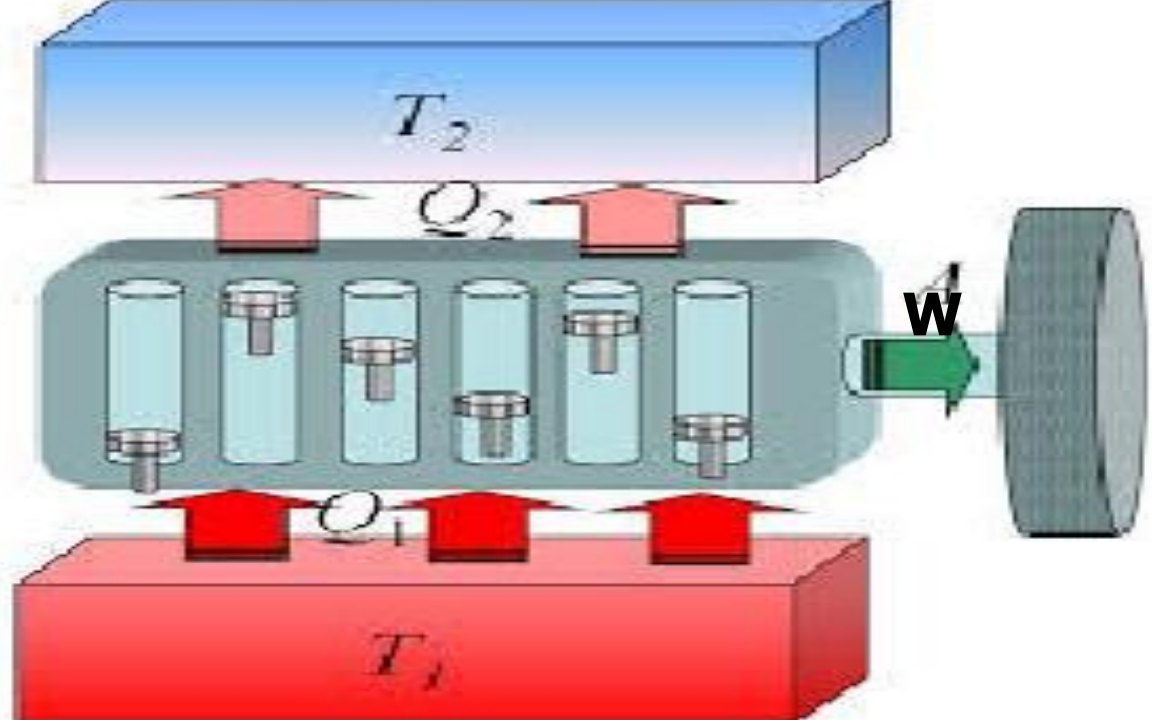
# ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

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  $\Delta Q$  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  $\delta Q$  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.**

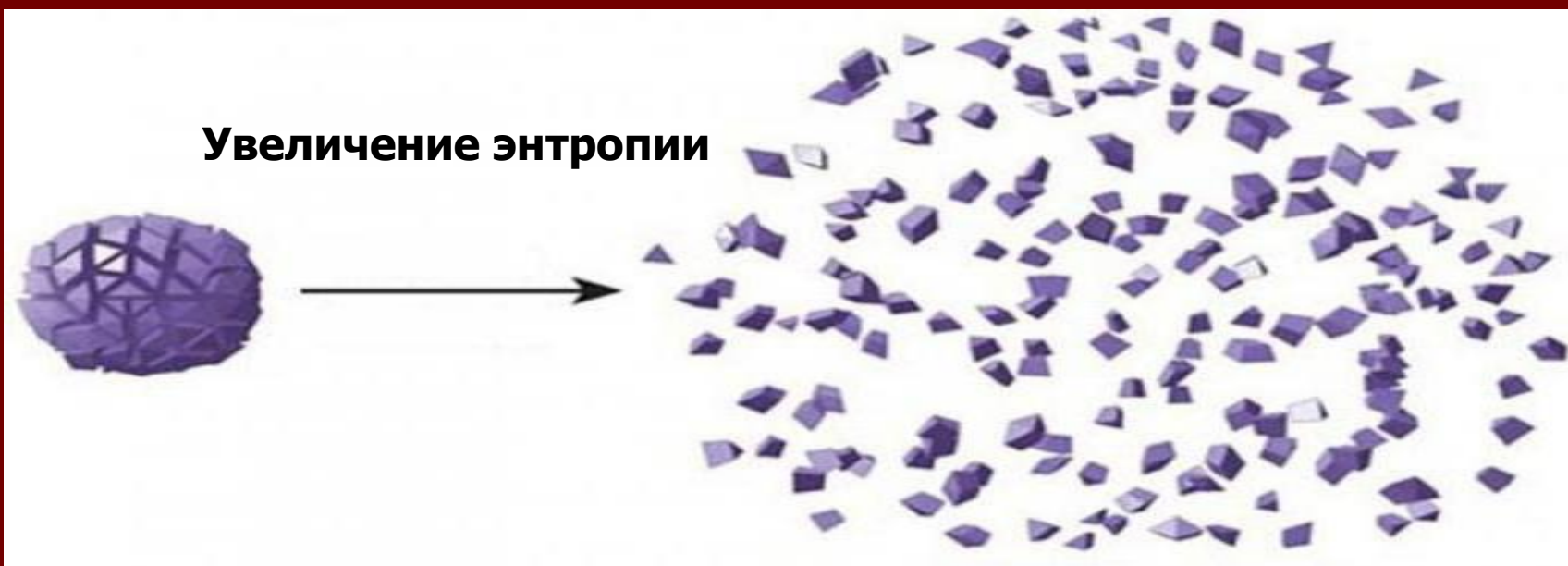
- а).** Если  $\Delta S = 0$  ( $S = S_{\max}$  т.е. достигает своего максимального значения), то система находится в состоянии термодинамического равновесия;
- б).** Если  $\Delta S > 0$  ( $S \rightarrow S_{\max}$  энтропия возрастает до максимального значения), процесс самопроизвольно протекает **в 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,  $\Delta S$  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 ( $\varphi_i$ ) 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

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

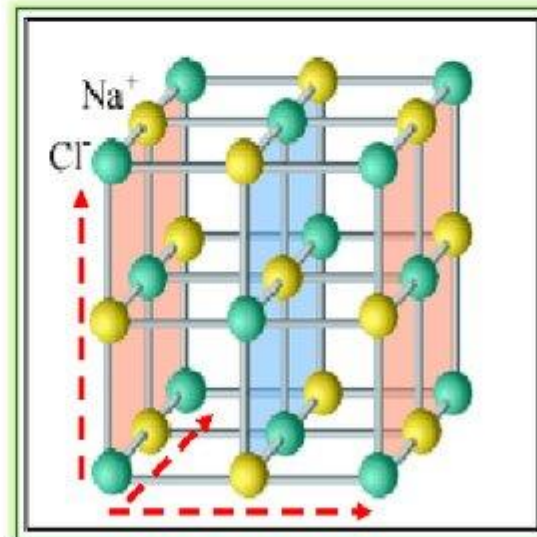
$\Delta_{\text{mix}} S > 0$  - при смешении газов энтропия системы возрастает.

# 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**

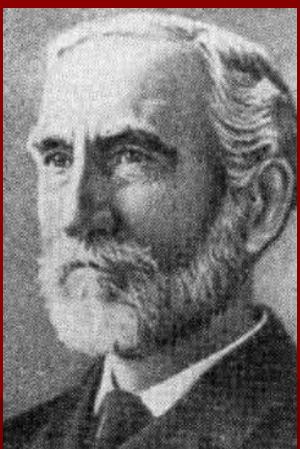
$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \Delta C_p \ln(T/298)$$



# 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 ( $\Sigma n_i$ ):  $N_i = n_i / \Sigma n_i$

$W_i, \varphi_i, N_i$  - 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(дм<sup>3</sup>)

**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

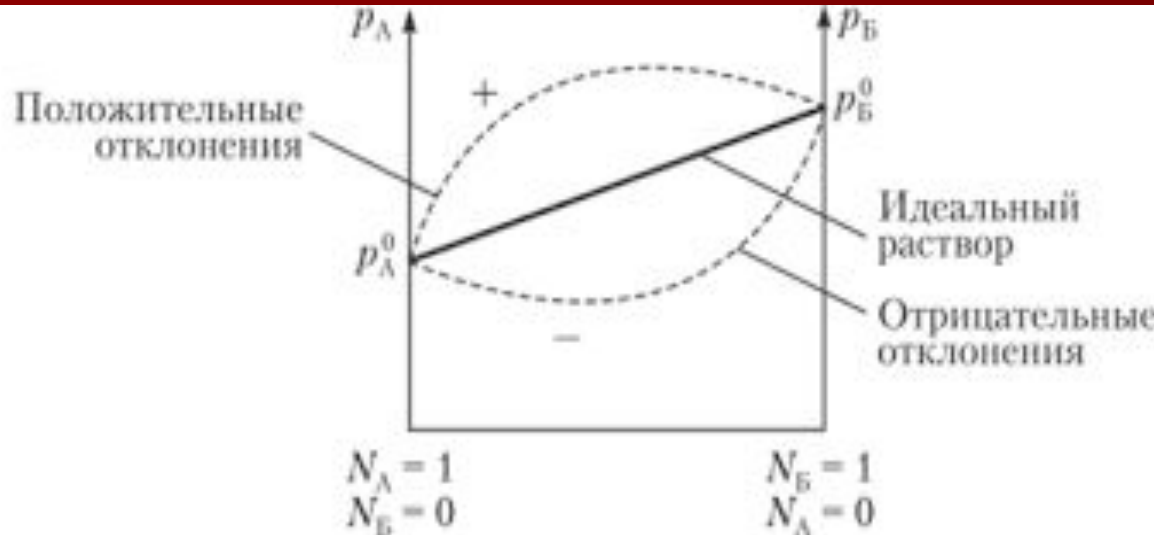
Основной вопрос термодинамической теории растворов - установление *зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов.*

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

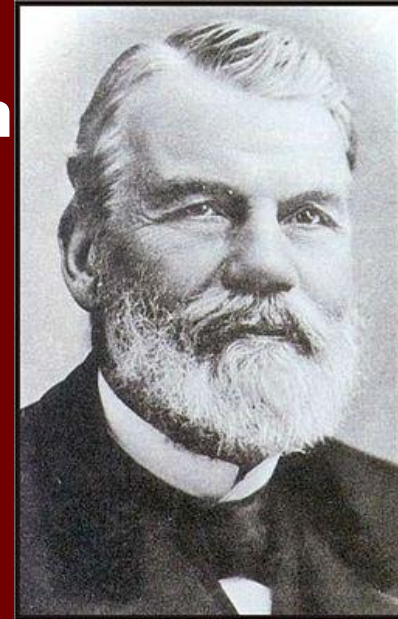
При анализе результатов измерений давления насыщенного пара растворов в 1884 г. **Рауль** обнаружил закономерность: **при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) равновесное парциальное давление каждого компонента ( $p_i$ ) равно давлению этого компонента в чистом виде ( $p_i^0$ ) при данной температуре, 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**:  $p_1 = p_1^0 N_1 = p_1^0 (1 - N_2)$

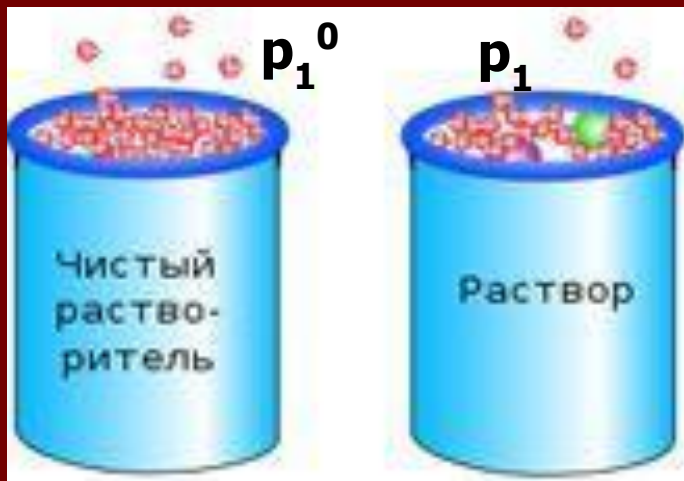
Растворенное вещество не подчиняется закону Рауля, а следует **закону Генри**: при постоянной температуре парциальное давление пара растворенного жидкого (газообразного) вещества пропорционально его мольной доле  **$p_2 = K_2 N_2$**   
 $K_2$  – константа Генри, зависит от природы компонентов раствора 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 ( $i > 1$ )

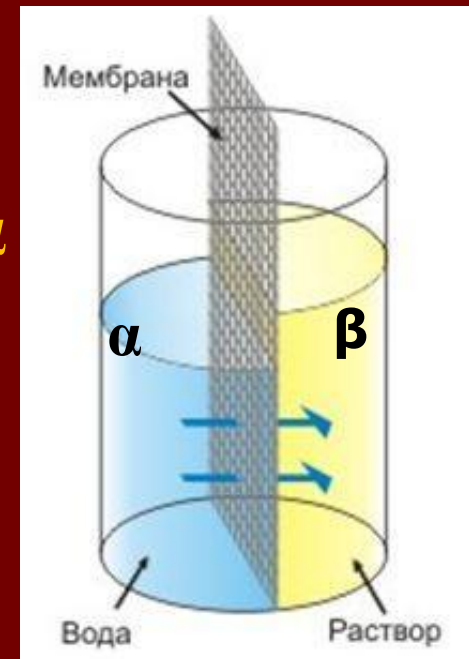
$$\Delta T_{\text{зам}} = T_1^0 - T_1 = i K_{\text{кр}} m_2 = K_{\text{кр}} (g_2 \times 1000) (g_2 \times M_2)$$

**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

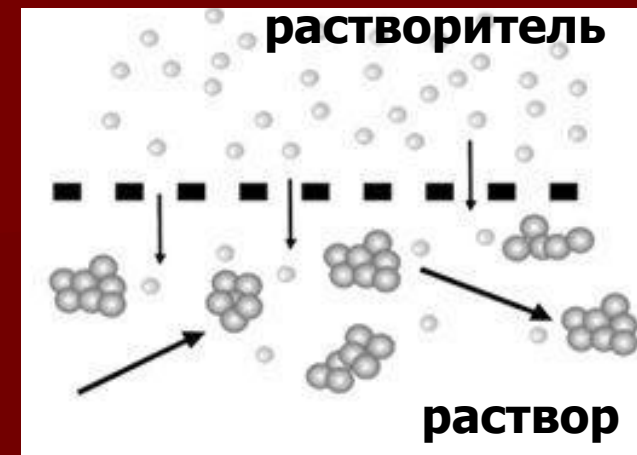
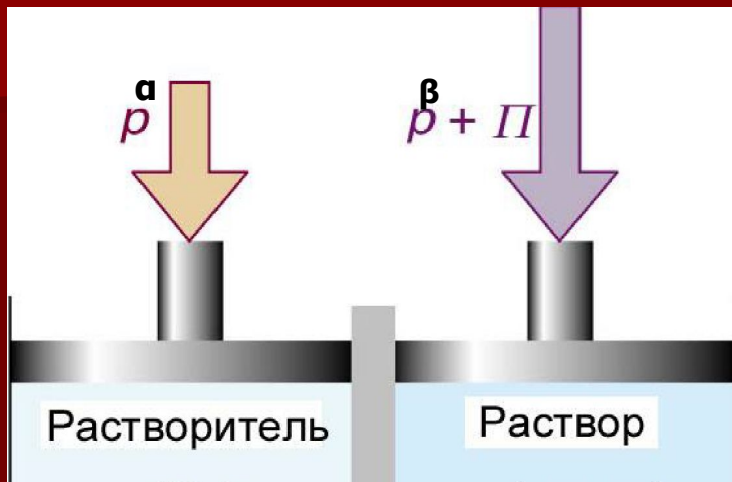
Рассмотрим бинарный предельно разбавленный раствор. Пусть два образца этого раствора  $\alpha$  и  $\beta$ , отличающиеся друг от друга концентрациями компонентов, разделены полупроницаемой перегородкой, которая пропускает молекулы **растворителя** и не пропускает молекулы растворенного вещества.

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





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  $\pi = n_2RT/V = C_2RT$

$\pi$  – 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**.

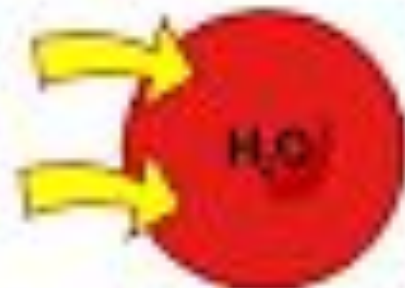
Осмотическое давление - главная действующая сила, обеспечивающая движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершины.

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  $\text{NH}_3$  из простых веществ

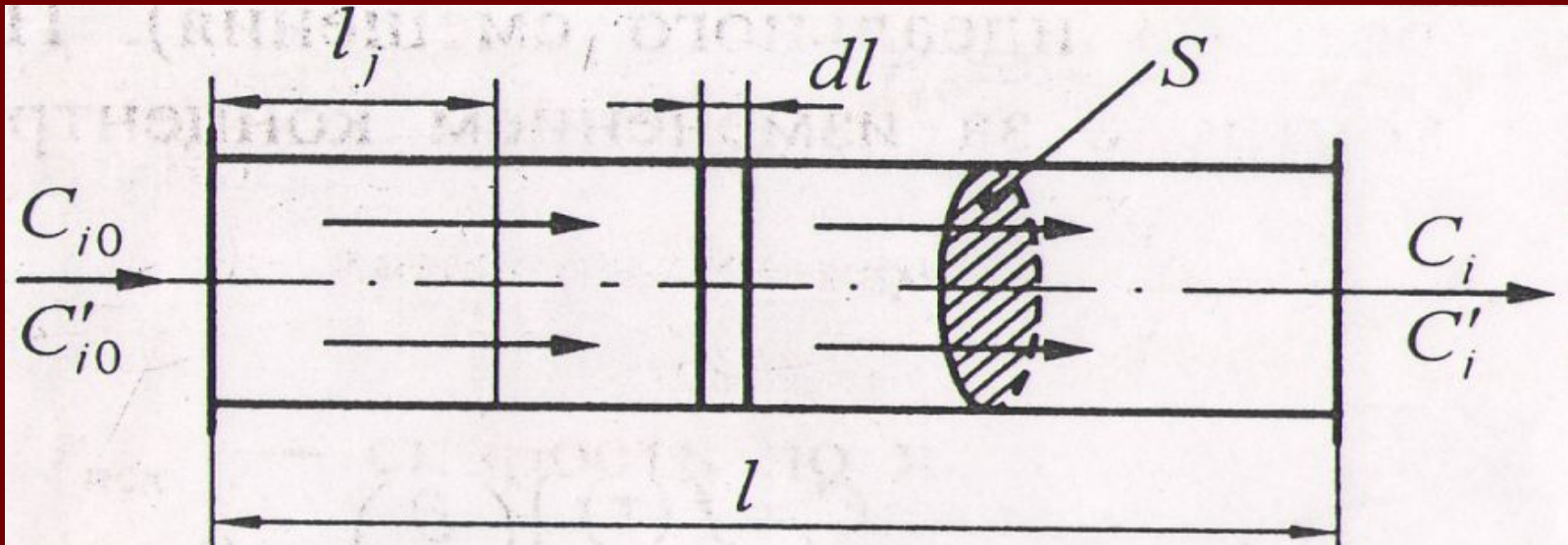
$$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})} \quad \Delta G^{\circ}_{298} = -16,48 \text{ кДж/моль}$$

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



Химические реакции осуществляют тремя способами:

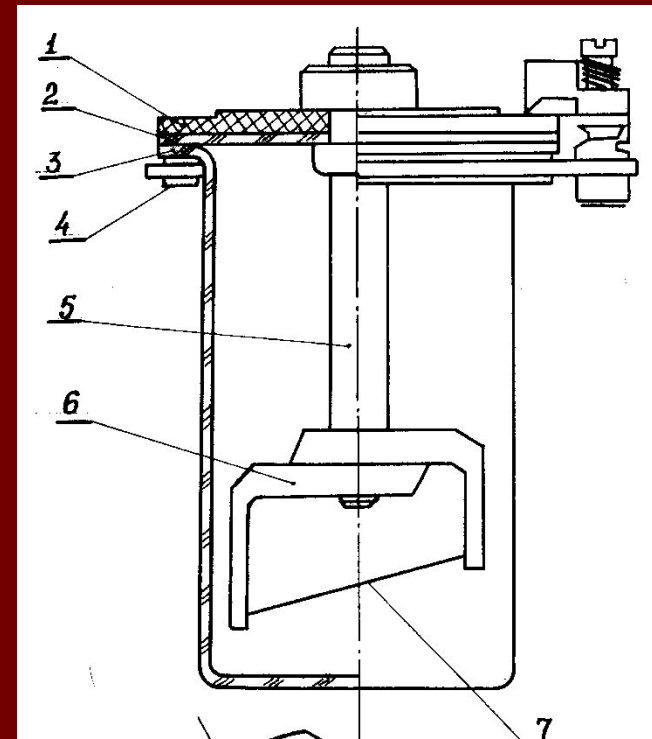
**1. Динамический способ** проводят в реакторе идеального вытеснения, представляющем трубу, через которую движется элемент объема реакционной смеси  $Sdl$  ( $S$  – площадь поперечного сечения;  $dl$  – элементарная длина). Система – **открытая**, т.е. обменивается с окружающей средой массой.



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!**