

**А. И. Смирнова
Ю. А. Петрова
В. А. Липин**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2025**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**А. И. Смирнова
Ю. А. Петрова
В. А. Липин**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Учебно-методическое пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2025

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5 я 7
С 506

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета

В. И. Кучук;

доктор химических наук, профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Б. Дягилева

Смирнова, А. И.

С 506 Физическая химия. Часть 1: учебно-методическое пособие /

А. И. Смирнова, Ю. А. Петрова, В. А. Липин. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2025. — 77 с.

Учебно-методическое пособие соответствует программе и учебному плану дисциплины «Физическая химия» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства».

Настоящее пособие содержит краткую теоретическую часть по темам учебного курса физической химии и порядок выполнения лабораторных работ; имеет целью закрепление и развитие способности студентов применять знания теоретического материала на практике.

Учебно-методическое пособие предназначено для бакалавров очной и заочной форм обучения.

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5 я 7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2025

© Смирнова А. И., Петрова Ю. А.,
Липин В. А., 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ.....	5
2. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	6
3. ПРАВИЛА ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ.....	6
4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	8
Лабораторная работа № 1 (часть 1). Калориметрическое определение интегральной теплоты растворения соли	34
Лабораторная работа № 1 (часть 2). Калориметрическое определение теплоты нейтрализации кислоты	37
Лабораторная работа № 2. Калориметрическое определение удельной теплоемкости жидкой системы.....	40
5. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ.....	43
Лабораторная работа № 3. Определение удельной теплоты испарения органического растворителя	46
6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	49
Лабораторная работа № 4. Определение молярной массы веществ криоскопическим методом	58
7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	60
Лабораторная работа № 5. Определение константы скорости инверсии тростникового сахара.....	72
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	77

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия, возникшая на стыке двух фундаментальных разделов естествознания – физики и химии, устанавливает взаимосвязь между протеканием химических реакций и изменением энергии, занимается проблемами строения вещества и его свойствами в различных состояниях. В процессе становления физической химии такие ее разделы, как химическая термодинамика, кинетика и катализ, квантовая химия, электрохимия, кристаллохимия, химия твердого состояния, радиохимия и др. выделились в самостоятельные научные направления. Будучи вполне самостоятельными, каждое из этих направлений связано с другими областями химического знания и входит в определенную иерархическую систему химических наук, которая и образует современную химию. Единой универсальной связкой этих наук являются методы физической химии.

Подготовка специалистов-химиков включает освоение ими всех основных разделов физической химии, в том числе аппарата термодинамики и различных модельных подходов, а также приобретение навыков и умений по применению этих методов на практике для решения химических и материаловедческих задач.

Химическая термодинамика изучает процессы превращения энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, сопровождающие различные химические и физические процессы, а также рассматривает вопросы возможности, направления и пределов самопроизвольного течения процессов в рассматриваемых условиях.

Химическая термодинамика позволяет рассчитать конечный результат – равновесный состав реакционной смеси, оценить максимально возможный выход продуктов реакции и подобрать оптимальные условия ее проведения.

Термодинамический метод является одним из основных методов физической химии. Он дает точные соотношения между энергией и свойствами системы, не требуя сведений о строении молекул или механизмов процессов.

1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ

Перед началом работы в новом семестре студенты проходят инструктаж по технике безопасности у ведущего преподавателя и расписываются в специальном журнале.

1. Лабораторные работы выполняются студентом в застегнутом (включая рукава) халате и при включенной тяге.

2. Запрещается включать аппаратуру и производить химические опыты до получения инструктажа и разрешения преподавателя.

3. Перед началом работы студент обязан внимательно прочитать её описание. Возникшие затруднения необходимо разрешать с преподавателем.

4. Собрав прибор или подготовив аппаратуру для выполнения лабораторной работы, студент должен до начала работы пригласить преподавателя или лаборанта для проверки правильности и безопасности эксплуатации собранной установки. После этого разрешается приступать к работе.

5. Все лабораторные работы должны производиться в последовательности, предусмотренной в разделе **«Ход выполнения лабораторной работы»**. Студент обязан четко выполнять распоряжения и указания преподавателя и дежурного лаборанта, касающиеся выполнения работы.

6. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину и порядок, выключить мобильную связь, поддерживать чистоту на рабочем месте.

7. При использовании реактивов необходимо обращать внимание на надписи на этикетках. Отмерять растворы следует отдельными пипетками.

8. Не допускать попадания кислот, щелочей, фенолов, органических растворителей, растворов солей на кожные покровы. При попадании – смыть под обильной струей воды. При попадании в глаза – промыть водой и обратиться в лечебное учреждение.

9. В лаборатории категорически запрещается использовать открытое пламя, употреблять пищу и напитки, нарушать порядок проведения лабораторной работы. Все манипуляции с летучими, огнеопасными, остро пахнущими веществами (кислоты, органические растворители, фенолы) следует проводить только под тягой.

10. После выполнения лабораторных работ студент обязан показать результаты преподавателю и привести в порядок свое рабочее место, а именно: выключить из сети электрические приборы; вымыть и ополоснуть дистиллированной водой посуду своего комплекта, помыть руки; проверить выключение воды и газа; сдать свое рабочее место дежурному студенту или лаборанту.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При оформлении лабораторных работ к ним предъявляются следующие требования:

1. Каждая лабораторная работа выполняется на отдельном листе, который будет представлять журнал эксперимента.
2. Под датой четко пишется и подчеркивается название работы, цель работы, задачи, методика выполнения эксперимента.
3. Таблицы экспериментальных данных заполняются четко, без помарок и исправлений.
4. Все графики должны быть выполнены на миллиметровой бумаге, далее они вклеиваются в журнал таким образом, чтобы не закрывать имеющийся на этой странице текст.
5. Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.
6. Работа должна завершаться формулируемым студентом выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки, например:

Выводы:

1. *Освоена методика поляриметрического определения при помощи прибора «Поляриметр СМ-2».*
2. *Измерены углы вращения плоскости поляризации для реакционной смеси, состоящей из 10 мл 1 н HCl и 10 мл 20 %-го раствора сахарозы в различные моменты времени.*
3. *Рассчитана константа скорости реакции инверсии сахарозы при 24°C.*
4. *Рассчитана энергия активации этой реакции.*

3. ПРАВИЛА ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

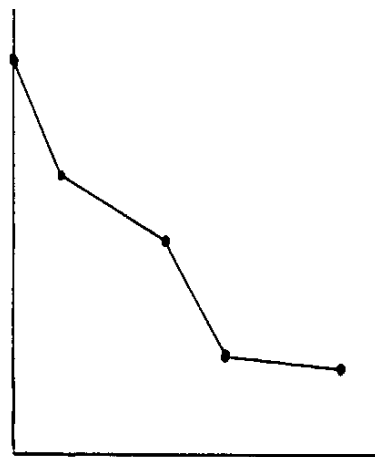
В большинстве лабораторных работ по физической химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод. Поскольку точность числовых величин, определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

1. График строится, как правило, на миллиметровой (координатной) бумаге.
2. Для обозначения осей координат должны использоваться общепринятые обозначения величин с обязательным указанием их размерности (если она имеется). Значение независимой переменной откладывается по оси абсцисс, зависимой – по оси ординат.
3. Масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле.
4. На осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей

при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным.

5. Экспериментальные точки наносятся на координатное поле. Они должны быть ясно видны, даже если на них накладывается линия. Как правило, точки не соединяются посторонними линиями с осями координат.

Если это специально не оговорено или не диктуется характером исследуемой зависимости, экспериментальные точки соединяются плавными усредняющими кривыми, проводимыми с помощью лекал, или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке. Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):

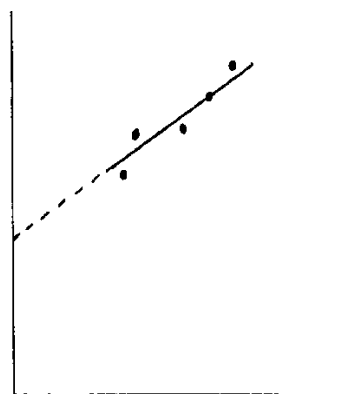


неправильно

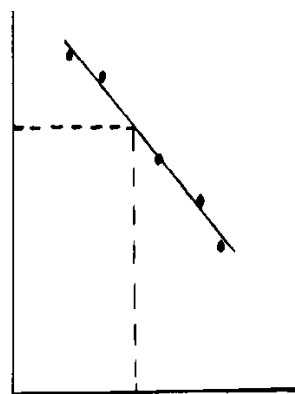


правильно

Если искомая величина находится *экстраполяцией* прямолинейного графика, то линия продолжается до пересечения с осью координат по линейке пунктиром. Если она определяется *интерполяцией*, то исходная и искомая точки соединяются с графиком также пунктиром.



экстраполяция



интерполяция

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – один из разделов физической химии. Физическая химия – наука, которая изучает химические явления на основе физических принципов и законов (физика химических явлений). Она является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств, различных технологических процессов, которые применяются в нехимических отраслях промышленности.

Физическая химия тесно связана с физикой. Она изучает и устанавливает количественные взаимосвязи между химическими процессами и физическими параметрами системы. Термодинамика изучает законы превращения энергии из одной формы в другую в различных процессах.

Химическая термодинамика используется для решения таких задач, как предсказание о возможности протекания химической реакции; о направленности химической реакции; о характере химического процесса.

Основным объектом исследования термодинамики является **система**. Это понятие означает ту часть материального мира, которая является предметом наблюдения или исследования. Это тело или группа тел, выделенных мысленно из материального мира (газ в баллоне, образец вещества, тепловая машина и т.д.). Остальная часть материального мира - за пределами условно выделенной из него системы - называется окружением или окружающей средой. Между средой и системой возможен обмен веществом и энергией.

Термодинамическая система может быть изолированной, замкнутой или открытой.

Изолированная система – это система, которая лишена возможности обмена веществом и энергией с окружающей средой.

В **замкнутой системе** обмена веществом с окружающей средой не происходит, осуществляется только обмен энергией.

Системы, свободные от этих ограничений, называются **открытыми** (происходит обмен и веществом, и энергией).

Состояние системы можно охарактеризовать некоторыми величинами, которые называются термодинамическими параметрами состояния. К ним относятся температура (T), объем (V), давление (p), концентрация (c), энтропия (S) и др.

Характерным для термодинамики является то, что в ней рассматриваются главным образом равновесные системы. Термодинамическая система называется **равновесной**, если в любой точке системы значения параметров состояния одинаковы и не изменяются самопроизвольно во времени. Параметры системы, находящейся в равновесии, являются взаимозависимыми, и с изменением одного из них происходит изменение других. Количественно эта взаимосвязь может быть выражена в виде функциональной зависимости термодинамических параметров и называется **уравнением состояния**:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1)$$

В зависимости от характера состояния системы функция может быть более или менее сложной. Например, для n молей идеального газа эта функция является наиболее простой и называется уравнением Менделеева - Клапейрона:

$$pV = n \cdot R \cdot T, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 4598 Дж/(моль·К).

Любой параметр состояния системы является функцией остальных ее параметров. Например, $T = f(p, V)$. Такие функции в термодинамике называются **функциями состояния**. Значение этой функции зависит только от параметров состояния и не зависит от пути перехода системы в состояние равновесия.

Термодинамическая система может переходить из одного состояния в другое в результате протекания термодинамического процесса.

Термодинамическим процессом называется совокупность последовательных состояний, через которые проходит система при взаимодействии ее с внешней средой. При этом ее параметры претерпевают изменения.

Термодинамическая система — совокупность материальных тел, содержащихся внутри заданных границ, которые могут быть либо реальными, либо воображаемыми.

Параметры системы – ее свойства, выраженные количественно. Важно, что эти свойства характеризуют всю систему как единое целое, состоящее из огромного числа составляющих микрочастиц.

Параметры делятся на интенсивные, не зависящие от размера системы, и экстенсивные, зависящие от ее размера.

Экстенсивные свойства обладают аддитивностью, т. е. величина экстенсивного свойства системы складывается из значений этого свойства для отдельных подсистем, из которых составлена эта система: объем V ; масса m ; число моль n .

Интенсивные свойства не обладают аддитивностью, а определяются в окрестностях некоторой точки в системе. Важно, что в состоянии равновесия значение интенсивного свойства одно и то же для всей системы: давление p ; температура T ; теплоемкость c ; плотность ρ .

Энергия – общая количественная мера различных форм движения.

Внутренняя энергия системы U – полная энергия системы, состоящая из энергий всех видов движения.

Теплота Q – количество энергии, которое передается системе или отнимается от нее в виде хаотической (неупорядоченной) формы движения.

Работа A (от англ. work) — количество энергии, которое передается системе или отнимается от нее в виде упорядоченной формы движения.

$$\delta A = p dV \pm \sum_i F_i dx_i, \quad (3)$$

где первое слагаемое представляет собой механическую работу против внешнего давления ($\delta A = F \cdot dl$, $F = p \cdot s$, $s \cdot dl = dV$), а второе коллективное слагаемое — сумму всех полезных видов работы, в том числе электрической ($\delta A = \varphi \cdot dq$), магнитного поля ($\delta A = H \cdot dB$), химической ($\delta A = \mu \cdot dn$), сил поверхностного натяжения ($\delta A = \sigma \cdot ds$) и т. д.

Выбор знаков. В термодинамике положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает увеличению U в системе, т. е. $dU > 0$. Отсюда подводимая к системе извне теплота также положительна ($\delta Q > 0$). Для магнитной, химической работы, работы по созданию поверхности и т. п. система знаков в физике совпадает с термодинамической (если $dU > 0$, то $\delta A > 0$).

Обратимый процесс — процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние.

Круговой процесс — процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же состояние.

Самопроизвольный процесс — процесс, протекающий в системе без воздействия окружающей среды.

Равновесный процесс — термодинамический процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.

Обмен энергией между системой и окружающей средой может происходить двумя путями:

1) передача **теплоты** — способ передачи энергии, вызываемый разностью температур между системой и ее окружающей средой или между двумя разными системами. Такой способ передачи энергии осуществляется за счет хаотичного, беспорядочного движения молекул. Количество энергии, передаваемой таким образом, обозначается Q (Дж). Количество переданной теплоты пропорционально массе (m) системы и изменению температуры ΔT , вызванному этой передачей энергии:

$$Q = m \cdot \Delta T, \quad (4)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$.

Если точно известно, из какого вещества состоит система, и это вещество можно охарактеризовать его удельной теплоемкостью c , то уравнение примет вид:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (5)$$

где c — теплоемкость системы.

Теплоемкостью системы называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры.

Удельная теплоемкость ($c_{уд.}$) вещества — это энергия, необходимая для повышения температуры 1 г (кг) данного вещества на 1 К, [Дж/г·К].

Молярная теплоемкость (c_m) – это энергия, необходимая для повышения температуры 1 моля данного вещества на 1 К, [Дж/моль·К].

Истинная теплоемкость определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщаемой телу, к тому изменению температуры, которое этим вызывается, т. е. для изохорных процессов теплоемкость при постоянном объеме C_v :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (6)$$

Теплоемкость при постоянном давлении C_p (изобарный процесс):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (7)$$

где ∂U – изменение внутренней энергии, Дж;

∂H – изменение теплового эффекта, Дж;

∂T – изменение температуры, К.

Изобарная теплоемкость всегда больше изохорной, а их разница равна:

$$C_v - C_p = R = 1,987 \text{ ккал/}(\text{град} \cdot \text{моль}),$$

где R – газовая постоянная.

Тепловой эффект реакции зависит от количества вещества и температуры. Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при других температурах, необходимо использовать **закон Кирхгофа** (5), (6), согласно которому **температурный коэффициент процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.**

2) выполнение **работы**. Эта форма передачи энергии от одной системы к другой (или к окружающей среде) за счет упорядоченного, целенаправленного движения молекул. Передача энергии происходит от системы, которая совершает работу, к системе, над которой она выполняется. Если действующей на систему силой является давление, то работа определяется уравнением:

$$A = - p \cdot \Delta V, \quad (8)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$.

Знак «–» соответствует тому, что работа выполняется системой, а следовательно, система теряет энергию. Единицей измерения работы является Джоуль [Дж].

Работа и теплота не являются функциями состояния, так как их величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Следует также отметить, что теплота и работа сами по себе не содержатся в системе.

Содержится энергия в виде различных форм движения, которые в момент передачи от одной системы к другой могут стать теплотой или работой.

Кроме p , V , T к функциям состояния системы относится энергия. Это мера способности системы совершать работу. Энергия может существовать в разнообразных формах. Например, химическая, электрическая, механическая, ядерная, солнечная. Химическая энергия относится к химическим системам, солнечная – к энергии Солнца. Механическую форму можно подразделить на кинетическую (энергию, связанную с движением тела) и потенциальную (энергию, запасенную телом).

Сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц в системе называется **внутренней энергией** (U) системы.

Кинетическая энергия обусловлена движениями частиц, а потенциальная энергия обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц.

Внутренняя энергия системы является функцией состояния системы. Абсолютное значение внутренней энергии системы не поддается экспериментальному определению, поэтому в термодинамике рассматривают только изменение внутренней энергии системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (9)$$

где U_2 – внутренняя энергия системы в конечном состоянии, Дж;

U_1 – внутренняя энергия системы в начальном состоянии, Дж.

ΔU имеет отрицательное значение в том случае, когда система теряет энергию, т. е. когда энергия передается от системы к ее окружению.

Термодинамика основывается на двух основных законах, называемых первым и вторым началами. Они представляют собой аксиомы, установленные на основе множества экспериментальных фактов и опыта. Оба закона имеют несколько формулировок.

Уравнение состояния – уравнение математической связи термодинамических параметров в состоянии равновесия системы.

Различают два типа уравнений состояния: **термические** и **калорические**. Первые связывают температуру с другими параметрами системы, а вторые – внутреннюю энергию, энтальпию или теплоемкость (свойства, исторически определяемые в калориях) с температурой. Для такой простейшей системы, как идеальный газ, термическим уравнением состояния является известное уравнение Менделеева – Клапейрона: $pV = nRT$.

Калорическим является линейное по отношению к температуре выражение для внутренней энергии: $U = U_0 + C_V T$.

4.1. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии применительно к термодинамическим процессам. Закон сохранения энергии утверждает, что энергия не создается и не уничтожается, а только лишь превращается из одной формы в другую. Первый закон термодинамики можно сформулировать так: **«Невозможно создать вечный двигатель первого рода, т. е. машину, которая совершала бы работу, не затрачивая энергию».**

Вторая формулировка является математическим выражением закона: **«Изменение внутренней энергии системы (ΔU) равно сумме между количеством теплоты (Q) и количеством работы (A)».**

$$\Delta U = Q + A. \quad (10)$$

Если работа имеет положительное значение, система приобретает энергию. Это означает, что работа выполняется над системой. Если работа выполняется самой системой, то система теряет энергию, и работа имеет отрицательное значение:

$$\Delta U = Q - A. \quad (11)$$

Чаще всего в химии рассматривают работу, выполняемую системой (газом) при расширении. При расширении газа в пустоту никакой работы не совершается ($A = 0$). Наибольшее количество работы совершается газом в том случае, когда в течение всего процесса внешнее давление лишь на ничтожно малую величину меньше собственного давления, то есть когда процесс обратим (максимальная работа A_{max}). При расширении газа ($V_2 > V_1$) работа производится против внешнего давления. В зависимости от процесса уравнение работы расширения газа будет принимать разный вид.

1. При **изобарном процессе** ($p = \text{const}$) работа расширения газа будет равна произведению давления на увеличение объема:

$$A_{max} = p \cdot (V_2 - V_1) \quad (12)$$

2. При **изотермическом процессе** ($T = \text{const}$) $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$, то:

$$A_{max} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (13)$$

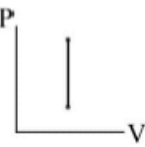
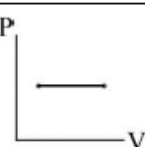
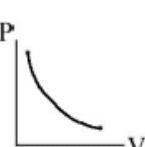
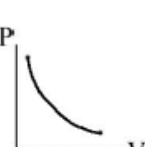
3. При **адиабатном расширении** (одновременное изменение T и p) количество теплоты $q = 0$. Так как газ не получает теплоты извне, то работа не производится им за счет внутренней энергии, а газ охлаждается. Внутренняя

энергия зависит только от температуры, следовательно, $\Delta U = C_V T$. При уменьшении температуры при адиабатном расширении газа работа равна:

$$A_{\max} = C_V(T_1 - T_2) \quad (14)$$

4. При **изохорном процессе** изменение объема не происходит ($V = \text{const}$), следовательно, $A_{\max} = 0$.

Таблица 1 – Характеристики различных процессов идеального газа

№	Вид обратимого процесса	Уравнение процесса	График процесса $P = f(V)$	ΔU	Q	W_m
1	Изохорное нагревание (охлаждение)	$V = \text{const}$		$C_V(T_2 - T_1)$	$C_V(T_2 - T_1)$	0
2	Изобарное расширение (сжатие)	$P = \text{const}$		$C_V(T_2 - T_1)$	$C_P(T_2 - T_1)$	$P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$
3	Изотермическое расширение (сжатие)	$T = \text{const}$		0	$RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$
4	Адиабатическое расширение (сжатие)	$Q = 0$ $PV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$		$C_V(T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$	0	$-C_V(T_2 - T_1) = -\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$

Энтальпия (H) – это термодинамическое свойство вещества, которое указывает уровень энергии, сохраненной в его молекулярной структуре. Это значит, что, хотя вещество может обладать энергией на основании температуры и давления, не всю ее можно преобразовать в теплоту. Часть внутренней энергии всегда остается в веществе и поддерживает его молекулярную структуру. Следовательно, энтальпия – это количество энергии, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении.

Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f, 298}^0$ – теплота, выделяемая (поглощаемая) при образовании 1 моль вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартных состояниях.

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta H_{\text{сг}, 298}^0$ – теплота, поглощаемая (выделяемая) при полном сгорании 1 моль вещества в атмосфере кислорода при

1 атм. (Продуктами реакции сгорания обычно являются высшие оксиды CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и др. Исключение составляет сгорание азотсодержащих соединений, для которых продуктом сгорания является молекулярный азот N_2 .)

Стандартная энтальпия реакции ΔH_{298}^0 – теплота, поглощаемая (выделяемая) в стандартных условиях при взаимодействии определенного числа молей реагентов, задаваемого уравнением реакции. Кроме теплот реакций термохимия занимается изучением теплот различных процессов, например, фазовых переходов, растворения и т. п.

Теплота растворения твердого кристаллического вещества в жидком растворителе определяется в основном суммой двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации ионов (атомов или молекул) растворяемого вещества молекулами растворителя. Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих двух процессов дает теплоту (изменение энтальпии) процесса растворения соли. Значения теплот растворения зависят от концентрации соли в растворе и от того, были ли смешиваемые компоненты вначале взяты в чистом виде. Теплота, сопровождающая процесс изотермического растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной концентрацией, называется интегральной теплотой растворения ΔH_m .

Энтальпию можно рассчитать по формуле:

$$H = U + pV. \quad (15)$$

Изменение энтальпии можно представить в виде:

$$\Delta H = H_2 - H_1, \quad (16)$$

где H_1 – энтальпия реагентов, Дж;

H_2 – энтальпия продуктов, Дж.

Эту величину еще называют теплотой реакции. В зависимости от значения ΔH реакция может быть эндотермической и экзотермической.

Каждый конкретный процесс характеризуется стандартным изменением молярной энтальпии ΔH_m° (298 К). Это изменение энтальпии при образовании 1 моль данного вещества из входящих в него элементов в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм.}$).

Например, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_m^\circ = - 571,6 \text{ кДж/моль}$.

Количество выделенной или поглощенной теплоты называется тепловым эффектом химической реакции. Уравнение химической реакции, в котором указан тепловой эффект, называется термохимическим уравнением.

Энтальпии многих реакций не поддаются экспериментальному определению по той причине, что эти реакции невозможно провести в

лабораторных условиях. Они могут быть вычислены по известным энтальпиям других реакций с помощью **закона Гесса**. В 1840 г. русский ученый Г. Гесс опытным путем установил факт независимости теплового эффекта химического процесса от пути его протекания. Этот закон является основным законом термохимии и гласит: **«Тепловой эффект процесса не зависит от пути перехода, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов»** (рисунок 1).

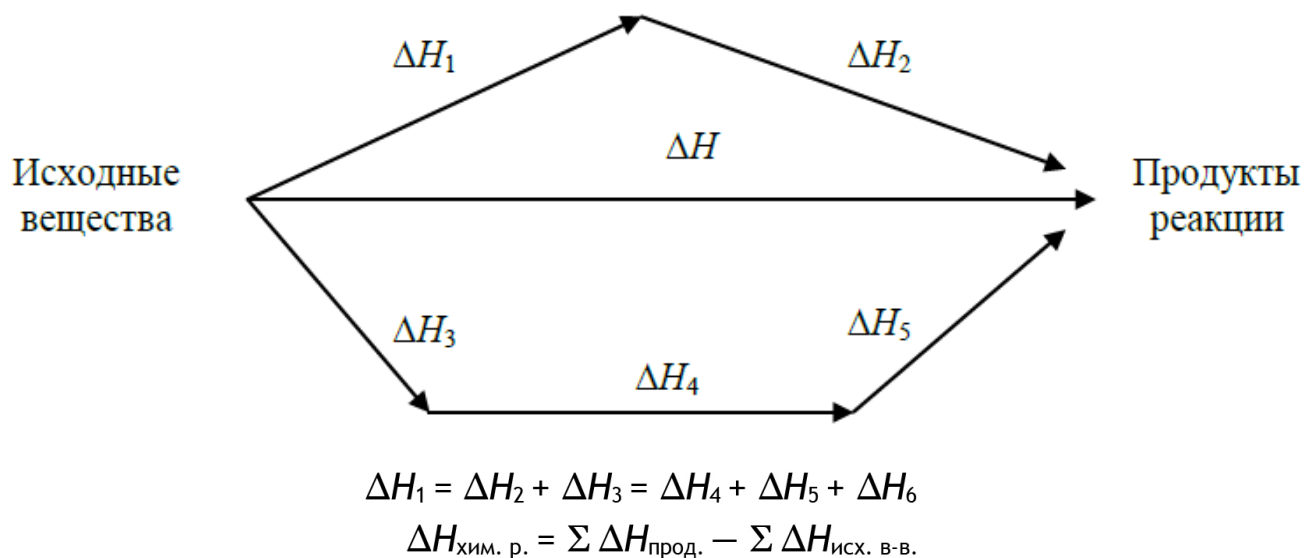


Рисунок 1 – Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса

Поскольку энтальпия является функцией состояния, то нет необходимости знать значения теплот всех возможных реакций; достаточно иметь сведения об энтальпиях минимума реакций, из которых можно получить все остальные. Подобный минимум представляет собой стандартные энтальпии образования соединений из простых веществ и/или сгорания соединений. Эти величины табулируются в различных термодинамических справочниках.

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты по минимальному числу теплот некоторых реакций образования одного моля соединения из простых веществ, устойчивых **при стандартных условиях** (при давлении в 1 атм. и температуре 298 К).

Тепловые эффекты этих реакций называются теплотами образования и обозначаются ΔH_f^0 , где верхний индекс обозначает стандартное состояние, а нижний – вещество, соединение.

Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю. Очевидно, что тепловой эффект реакции оказывается равным алгебраической сумме теплот образования веществ, участвующих в реакции (следствие из закона Гесса):

$$\Delta H_{x.p.} = \sum (\Delta H_{обр.})_{прод.} - \sum (\Delta H_{обр.})_{исх.} \quad (17)$$

Закон Гесса справедлив только для условий постоянства объема или давления:

$$Q_v = \Delta U; \quad Q_p = \Delta U + A. \quad (18)$$

Рассмотрим закон Гесса еще раз на примере сгорания графита до углекислого газа. Реакцию можно проводить по двум направлениям:



Очевидно, что $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Таким образом, независимо от того, сгорает ли графит сначала в СО и затем в СО₂ или сразу в СО₂, тепловой эффект будет одним и тем же. Из уравнения следует, что $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$, т. е. можно вычислить теплоту промежуточной реакции, если известны теплоты других реакций, комбинированием которых она может быть представлена. Из закона Гесса вытекают два *следствия*:

1) Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ($\Delta H_{обр.}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{x.p.} = \sum (\Delta H_{обр.})_{prod.} - \sum (\Delta H_{обр.})_{исх.} \quad (19)$$

2) Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{сгор.}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{x.p.} = \sum (\Delta H_{сгор.})_{исх.} - \sum (\Delta H_{сгор.})_{prod.} \quad (20)$$

Под теплотой образования $\Delta H_{обр.}$ понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях. Под теплотой сгорания $\Delta H_{сгор.}$ понимают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до СО₂, Н₂О и других соответствующих реакции продуктов.

Стандартная молярная энтальпия образования ΔH_m° всякого свободного элемента равна 0.

Тепловой эффект реакции можно экспериментально определить калориметрическим методом, который основан на изменении температуры в ходе какой-либо реакции. Чаще всего в калориметрическом методе для определения температуры используют термометр



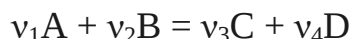
Рисунок 2 – Термометр Бекмана

Бекмана (рисунок 2), позволяющий определять значения температуры до сотых.

Длина термометра составляет от 40 до 50 см. Длина всей температурной шкалы составляет от 3 до 5 °С, цена деления составляет 0,01 °С, что позволяет проводить измерения с точностью до 0,005 °С. Термометр состоит из резервуара с запасом ртути в верхней расширенной части, рабочего резервуара с запасом ртути в нижней части и капилляра, которым оба резервуара соединены. Изменяя количество ртути в рабочем резервуаре, возможно изменить интервал измеряемых температур. При понижении температуры в ходе эксперимента мениск ртути необходимо размещать в верхней части капилляра, при повышении — в нижней части.

По закону Гесса можно вычислить тепловой эффект реакции при той температуре (обычно это 298 К), при которой известны стандартные теплоты образования или сгорания реагентов. Если процесс протекает при иной температуре, его теплота отличается от стандартного теплового эффекта (ΔH^0_{298}) при $T = 298\text{K}$.

Согласно закону Кирхгоффа, зависимость теплового эффекта реакции



от температуры описывается уравнениями:

$$\frac{dH^0}{dT} = C_p,$$

если реакция протекает
при постоянном давлении
 $P = \text{const}$

$$\frac{dU^0}{dT} = C_v$$

если реакция протекает
при постоянном объеме
 $V = \text{const}$

Те же уравнения в интегральной форме имеют вид:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \Delta U^0_T = \Delta U^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_v dT, \quad (21)$$

где ΔH^0_T (ΔU^0_T) – тепловой эффект реакции при температуре T .

ΔH^0_T (ΔU^0_T) – тепловой эффект реакции при стандартной температуре $T = 298\text{ K}$.

$$C_p = \nu_3 \cdot C_{p,C} + \nu_4 \cdot C_{p,D} - \nu_2 \cdot C_{p,B} - \nu_1 \cdot C_{p,A}$$

$$C_v = \nu_3 \cdot C_{v,C} + \nu_4 \cdot C_{v,D} - \nu_2 \cdot C_{v,B} - \nu_1 \cdot C_{v,A}$$

разность теплоемкостей
продуктов реакции
и веществ, вступивших
в реакцию

Доказательство:

Пусть H_A, H_B, H_C, H_D , – энтальпии реагентов A, B, C, D, отнесенные к одному моль вещества. Тогда тепловой эффект реакции при постоянном давлении (Q_p) равен:

$$1) Q_p = \Delta H^0 = \nu_3 \cdot H_C + \nu_4 \cdot H_D - \nu_1 \cdot H_A - \nu_2 \cdot H_B.$$

дифференцируем уравнение (1) по температуре, считая $P = \text{const}$.

$$2) \frac{dH^0}{dT} = \nu_3 \frac{dH_C}{dT} + \nu_4 \frac{dH_D}{dT} - \nu_1 \frac{dH_A}{dT} - \nu_2 \frac{dH_B}{dT},$$

так как $C_{p_i} = \frac{dH_i}{dT} = \text{const}$.

$$3) \frac{dH^0}{dT} = \nu_3 \cdot C_{p_C} + \nu_4 \cdot C_{p_D} - \nu_1 \cdot C_{p_A} - \nu_2 \cdot C_{p_B} \rightarrow$$

$$4) \frac{dH^0}{dT} = C_p, \text{ что и требовалось доказать.}$$

Для расчета тепловых эффектов реакций при температурах, отличных от стандартной, пользуются интегральной формой уравнений Кирхгофа.

В нешироком температурном интервале (десятки градусов) можно пренебречь зависимостью теплоемкостей реагентов от температуры и считать ΔC_p постоянной величиной, не зависящей от T , тогда для теплового эффекта при температуре T получаем:

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT = H_{298}^0 + C_p(T - 298), \quad (22)$$

где T – не слишком отлична от 298 К.

При интегрировании уравнения Кирхгофа в широком интервале температур ($298 - T$) пользуются температурной зависимостью теплоемкости веществ в виде степенных рядов, справедливых в данном температурном интервале.

В общем случае, если в реакции участвуют и органические и неорганические вещества, для разности теплоемкостей конечных и начальных веществ получится выражение вида:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$$

или

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2,$$

где

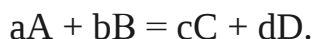
$$\Delta a = (c \cdot a(C) + d \cdot a(D)) - (a \cdot a(A) + b \cdot a(B));$$

$$\Delta b = (c \cdot b(C) + d \cdot b(D)) - (a \cdot b(A) + b \cdot b(A));$$

$$\Delta c = (c \cdot c(C) + d \cdot c(D)) - (a \cdot c(A) + b \cdot c(A));$$

$$\Delta c' = (c \cdot c'(C) + d \cdot c'(D)) - (a \cdot c'(A) + b \cdot c'(B)).$$

В этих выражениях a , b , c и d , стоящие в начале каждого из произведений, – коэффициенты в уравнении химической реакции:



$a(A)$, $b(A)$, $c(A)$, и $c'(A)$ – упомянутые выше коэффициенты для теплоемкости в уравнениях для вещества A ;

$a(B)$, $b(B)$, $c(B)$, и $c'(B)$ – эти же коэффициенты для вещества B ;

$a(C)$, $b(C)$, $c(C)$, и $c'(C)$ – эти же коэффициенты для вещества C ;

$a(D)$, $b(D)$, $c(D)$, и $c'(D)$ – эти же коэффициенты для вещества D .

Тогда для теплового эффекта при высокой температуре T имеем:

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T \left(a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2} \right) dT \quad (23)$$

$$\left(\frac{dQ_p}{dT} \right)_p = \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta C_p \quad (24)$$

Это уравнение представляет собой дифференциальную форму закона Кирхгофа, из которого следует, что изменение теплового эффекта от температуры определяется изменением теплоемкости в ходе процесса. Проанализируем уравнения Кирхгофа.

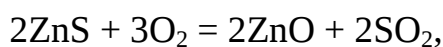
1) $\Delta C_p = 0 \rightarrow \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = 0 \rightarrow$ тепловой эффект не зависит от температуры;

2) $\Delta C_p > 0 \rightarrow \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p > 0 \rightarrow$ тепловой эффект увеличивается с увеличением температуры;

3) $\Delta C_p < 0 \rightarrow \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p < 0 \rightarrow$ тепловой эффект уменьшается с увеличением температуры.

Пример решения:

Задача 1. Рассчитать, сколько теплоты выделится при обжиге 100 кг ZnS по реакции:



если температура равна 1000 К и процесс протекает при постоянном давлении.

Таблица 2 – Исходные данные

Вещества	ZnS	ZnO	O ₂	SO ₂
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-201,0	-349,0	0	-296,9
C_p , Дж/(моль·К)	$50,88 + 5,19 \cdot 10^{-3} T$	$48,99 + 5,10 \cdot 10^{-3} T$	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T$	$42,55 + 12,55 \cdot 10^{-3} T$

Решение:

По закону Гесса тепловой эффект реакции при стандартной температуре:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \text{кон } \nu_i \Delta_f \Delta H_{298,i}^0 - \sum \text{исх } \nu_j \Delta_f \Delta H_{298,j}^0 = 2\Delta H_{\text{ZnO}} + 2\Delta H_{\text{SO}_2} - 2\Delta H_{\text{ZnS}} = 2(-349,0) + 2(-296,9) - 2(-201,0) = -889,8 \text{ кДж.}$$

Изменение теплоемкости:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \sum \text{кон } \nu_i C_p - \sum \text{исх } \nu_j C_p = 2C_p(\text{ZnO}) + 2C_p(\text{SO}_2) - 2C_p(\text{ZnS}) - 3C_p(\text{O}_2) = \\ &= \Delta a + \Delta b \cdot T, \text{ Дж/К,} \\ \text{где } \Delta a &= 2 \cdot 48,99 + 2 \cdot 42,55 - 2 \cdot 50,88 - 3 \cdot 31,46 = -13,06; \\ \Delta b &= (2 \cdot 5,10 + 2 \cdot 12,55 - 2 \cdot 5,19 - 3 \cdot 3,39) \cdot 10^{-3} = 14,75 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Тогда $\Delta C_p = -13,06 + 14,75 \cdot 10^{-3} \cdot T$ (Дж/К).

$$\text{По закону Кирхгофа } \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT.$$

Откуда в расчете на 2 моля ZnS имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -889,8 + \int_{298}^{1000} (-13,06 \cdot 10^{-3} + 14,75 \cdot 10^{-3}) \cdot dT \cdot 10^{-3} = \\ &= -889,8 - 13,06 \cdot 10^{-3} \cdot 702 + 14,75/2 \cdot 10^{-6} \cdot (1000^2 - 298^2) = \\ &= -892,25 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

И тогда количество теплоты, выделяющейся при обжиге в изобарных условиях 100 кг ZnS, составит:

$$\Delta H = -892,25 \cdot \frac{100 \cdot 10^3}{2 \cdot 97,4} = -458,0 \cdot 10^3 \text{ кДж,}$$

где дробь в последнем выражении означает, во сколько раз 100 кг больше, чем 2 моля ZnS.

4.2. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики утверждает, что, хотя между системой и ее окружением возможна передача энергии, энергия никогда не создается и не исчезает. Одно время полагали, что все химические реакции являются экзотермическими, т. е. химическая реакция может осуществляться только в том случае, если система теряет энергию. Однако в настоящее время известны многие химические и физические превращения, которые являются эндотермическими. Следовательно, по одному лишь изменению энергии или энтальпии еще нельзя предсказать, будет самопроизвольно осуществляться реакция или нет. Чтобы предсказать, возможно ли самопроизвольное протекание реакции, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию состояния, называемую **энтропией** (S).

Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка в системе. Например, частицы газа в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого вещества. Следовательно, энтропия газов, как правило, намного больше, чем энтропия твердых веществ. Также энтропия является мерой работоспособности термодинамической системы.

Так как энтропия является функцией состояния системы, ее величина может вполне определяться параметрами состояния системы: $S = f(p, T, V)$.

Существование энтропии определяет **второй закон термодинамики**. Он также имеет несколько формулировок:

1. *«Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему» (Клаузиус).*
2. *«Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу» (Томсон).*
3. *В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.*
4. *«Невозможно создать вечный двигатель второго рода, т. е. машину, все действие которой сводится к производству работы и охлаждению теплоисточника» (Оствальд).*

Поясним последнюю формулировку. Невозможно построить такую машину, так как любая тепловая машина должна иметь холодильник с более низкой температурой, чем теплоисточник.

Переход теплоты в работу осуществляется при работе любой тепловой машины, которая производит работу за счет теплоты, получаемой от какого-то тела (теплоисточник).

Не вся теплота Q_1 превращается в работу, а лишь ее часть $A = Q_1 - Q_2$. Другая часть теплоты Q_2 переходит к телу, имеющему более низкую температуру (холодильник).

Важнейшее теоретическое и практическое значение среди способов осуществления работы за счет подводимой теплоты имеют круговые

(циклические) процессы, в которых система (рабочее тело) в результате совершения нескольких различных термодинамических процессов возвращается в исходное состояние. Последовательно повторяющиеся круговые процессы образуют циклические процессы. Основная цель круговых (циклических) термодинамических процессов – совершение системой работы за счет поглощенной ею теплоты (прямой цикл) или наоборот – получение теплоты за счет совершенной системой работы (обратный цикл).

Второй закон термодинамики является одним из наиболее общих положений всей науки в целом. Главная мысль его заключается в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, т. е. энтропии.

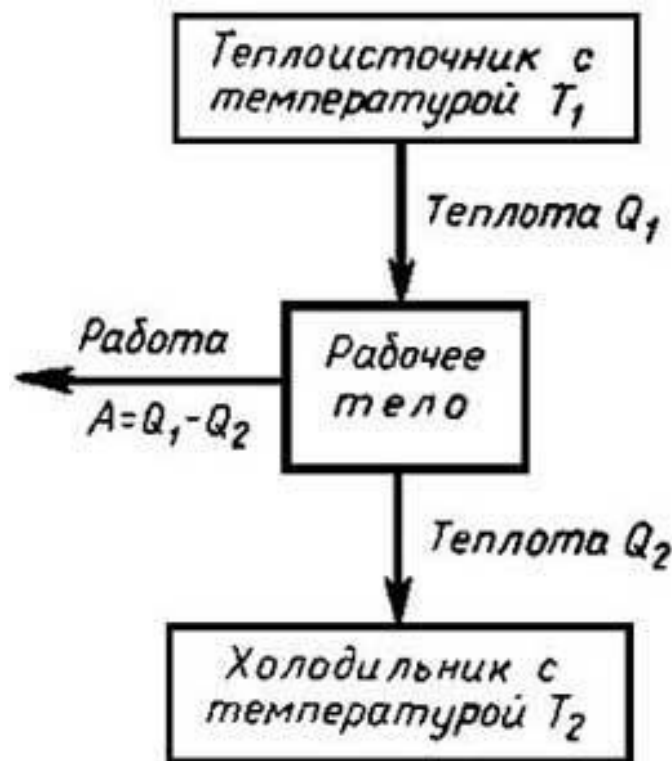


Рисунок 3 – Схема перехода теплоты в работу

Следовательно, для любых самопроизвольных процессов:

$$\Delta S \geq 0. \quad (25)$$

Знак «>» – для необратимых процессов, знак «=» – для обратимых процессов.

Для обратимых процессов $\Delta S = Q/T$, [Дж/К · моль].

Для необратимых процессов $\Delta S > Q/T$, [Дж/К · моль].

Основным термодинамическим циклом является цикл Карно (рисунок 4). Рассмотрим подробно каждый участок цикла.

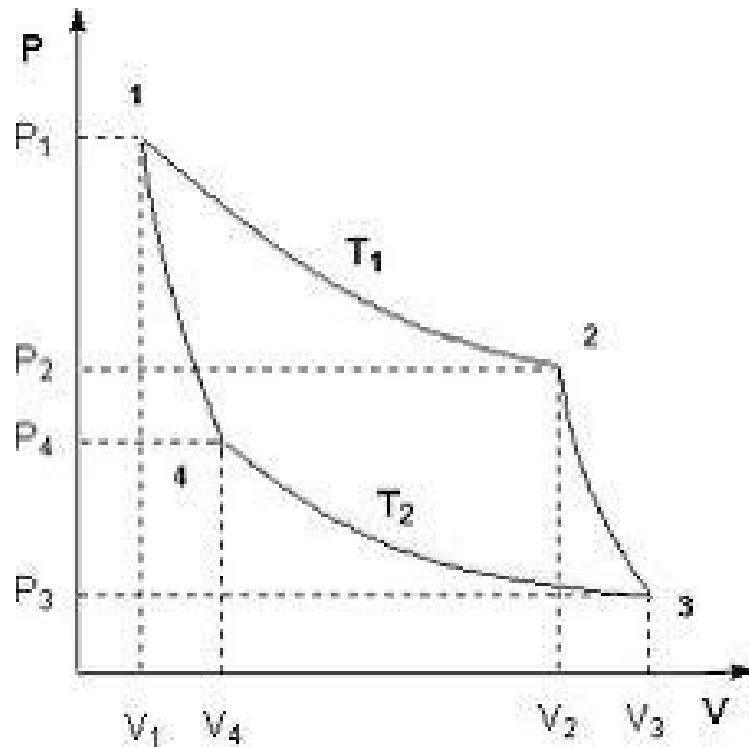


Рисунок 4 – Цикл Карно

Участок 1-2. Изотермическое расширение идеального газа происходит при приведении газа в соприкосновение с теплоотдатчиком, температура которого равна T_1 . Газ произвольно расширяется до объема V_1 при постоянной температуре. Так как изменение внутренней энергии идеального газа зависит от температуры, то в процессе она остается постоянной, то есть газ совершает работу за счет поглощения теплоты Q_1 . Следовательно:

$$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (26)$$

Участок 2-3. Адиабатное расширение газа осуществляется за счет отделения газа от теплоотдатчика, полностью изолируя его от теплообмена с окружающей средой. Газ произвольно и обратимо расширяется до объема V_3 . Работа целиком совершается за счет уменьшения внутренней энергии, то есть уменьшения его температуры. Здесь $Q=0$. Ограничиваясь небольшими изменениями температуры, можно считать, что теплоемкость для небольшого температурного участка постоянная.

$$A_2 = \Delta U = C_v(T_2 - T_1). \quad (27)$$

Участок 3-4. Изотермическое сжатие осуществляется при приведении газа в соприкосновение с теплоприемником, температура которого равна T_2 , и сжимая газ до объема V_4 . Этот объем подбирается таким образом, чтобы при последующим адиабатном сжатии газ достиг температуры T_1 . При изотермическом сжатии газа изменения внутренней энергии не происходит. Вся

работа, затрачиваемая на сжатие, переходит в Q_2 , поглощаемую теплоприемником.

$$A_3 = -Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (28)$$

Участок 4-1. Адиабатное сжатие – отделение газа от теплоприемника, полная изоляция его от теплообмена с окружающей средой и сжатие до исходного V_1 . Здесь газ приводится в исходное состояние с T_1, p_1, V_1 . Изменение внутренней энергии увеличивается на величину, равную затраченной работе сжатия.

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2) \quad (29)$$

Второй закон термодинамики имеет ясный физический смысл только тогда, когда его применяют к любой ограниченной системе.

Теорема Карно гласит, что коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника, но не зависит от устройства машины, а также от вида рабочего вещества.

Вторая теорема Карно: коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить коэффициент полезного действия идеальной машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника.

Неравенство Клаузиуса:

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (30)$$

Из него видно, что количество теплоты, которое получила система при круговом процессе, отнесенное к абсолютной температуре, при которой происходил процесс, есть величина неположительная. Если процесс квазистатический, то неравенство переходит в равенство:

$$\int_{\text{квaz}}^T \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (31)$$

Это значит, что приведенное количество теплоты, получаемое системой при любом квазистатическом круговом процессе, равно нулю.

Разность энтропий в двух равновесных состояниях 2 и 1, по определению, равна приведенному количеству теплоты, которое надо сообщить системе, чтобы перевести ее из состояния 1 в состояние 2 по любому квазистатическому пути.

Энтропия выражается функцией:

$$S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (32)$$



Предположим, что система переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 по пути I, и переход – необратимый (штрихованная). Систему квазистатически можно вернуть в исходное состояние по другому пути II. Опираясь на неравенство Клаузиуса, можно написать.

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \int_I^{II} \frac{\delta Q}{T} + \int_{II}^I \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (33)$$

Принимая во внимание определение энтропии и квазистатичность процесса II, получим:

$$\int_{II}^I \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2 \quad (34)$$

Подставим в неравенство Клаузиуса:

$$S_2 - S_1 \geq \int_I^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (35)$$

Если система адиабатически изолирована, то $\delta Q = 0$. Тогда получим $S_2 \geq S_1$ – закон возрастания энтропии. Суть закона состоит в том, что энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать: она либо возрастает, либо остается постоянной.

4.3. Термодинамические потенциалы

Функции системы, связанные с работой и говорящие о направлении процесса, называются термодинамическими потенциалами.

Критерием для суждения о направлении процессов в изолированных системах может служить изменение энтропии ΔS . В изолированных системах при протекании самопроизвольных процессов энтропия увеличивается. В состоянии термодинамического равновесия она имеет максимальное значение. Однако на практике большинство процессов протекает в неизолированных системах и связано с теплообменом и изменением объема. Поэтому для неизолированных систем необходимо иметь другие критерии.

Для процессов, протекающих при постоянных T и V , применяется изохорно-изотермический потенциал (*свободная энергия Гельмгольца F*):

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S. \quad (36)$$

В системах при постоянной температуре и объеме самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изохорно-изотермического потенциала, причем пределом их протекания (*условие равновесия*) является достижение некоторого минимального значения для данных условий этой величины.

Для процессов, протекающих при постоянных T и p , критерием, определяющим направление течения процесса, будет являться другая термодинамическая функция – изобарно-изотермический потенциал (*свободная энергия Гиббса G*):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (37)$$

В системах при постоянной температуре и давлении самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала, причем пределом их протекания (*условие равновесия*) является достижение некоторого минимального значения для данных условий этой величины.

Термодинамически необратимый самопроизвольный процесс в неизолированной системе всегда идет с уменьшением термодинамического потенциала.

- Если ΔG (ΔF) < 0 , то в системе протекает необратимый самопроизвольный процесс.
- Если ΔG (ΔF) $= 0$, то в системе протекает обратимый равновесный процесс.
- Если ΔG (ΔF) > 0 , то в системе протекает необратимый несамопроизвольный процесс, т. е. самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении.

Понятие «химический потенциал» введено в термодинамику Гиббсом. Химический потенциал какого-либо компонента в смеси равен частной производной термодинамического потенциала системы по количеству молей данного вещества, т. е. энергии одного моля вещества при данных условиях и данном составе системы:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p,n} \quad (38)$$

В каждом отдельном случае частная производная берется при постоянстве тех параметров, при которых термодинамический потенциал определяет направленность процесса, а также при постоянстве числа молей в системе всех веществ, кроме того вещества, для которого определяется

химический потенциал. Таким образом, химический потенциал показывает, насколько изменится термодинамический потенциал системы при соответствующих условиях, если в бесконечно большой объем ее прибавить 1 моль данного вещества.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, химический потенциал – движущая сила, определяющая переход массы. Отсюда следует, что если данный компонент присутствует в равновесной системе в нескольких сосуществующих фазах, то значение его химического потенциала будет одинаковым во всех фазах.

Химический потенциал $\mu_i^{(id)}$ идеального газа (индивидуального или компонента газовой смеси) подчиняется уравнению:

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_0}, \quad (39)$$

где P_i – давление i -го компонента смеси идеальных газов;

P_0 – некоторое (вообще говоря – любое) принятое фиксированное значение давления, называемое *стандартным давлением*;

μ_i^0 – *стандартный химический потенциал* i -го компонента смеси идеальных газов, соответствующий принятому стандартному давлению, т.е. $\mu_i = \mu_i^0$ при $P_i = P_0$.

Часто вместо вышеприведенного выражения для расчета химического потенциала идеального (а также, как следует из дальнейшего, и реального) газа используется его усеченная, «упрощенная» форма:

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (40)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал, соответствующий стандартному давлению;

$P_0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ (прежний стандарт: $P_0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}, 765 \text{ мм. рт. ст.}$);

P_i – давление i -го компонента смеси идеальных газов, выраженное (в соответствии с приведенным выбором стандартных P_0 и μ_i^0) в барах или в атмосферах.

Отметим, что расчет химического потенциала идеального газа по уравнению вида (38) основан на фактической нормировке давления P_i величиной P_0 , и тогда P_i в (38) является фактически «безразмерным давлением», выраженным в «относительных единицах» (целиком зависящих от выбора P_0). Заданные выше стандартизация и нормировка давления однозначно определяют в (40) и стандартизацию химического потенциала:

$$\mu_i = \mu_i^0 \text{ при } P_i = 1 \text{ (бар или атм)} \quad (41)$$

Для смеси неидеальных (реальных) газов уравнение (39) не выполняется, и тогда давление P_i заменяется формальной величиной f_i – фугитивностью

(летучестью) i -го компонента смеси так, что полученное уравнение (уравнение Льюиса):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (42)$$

является *тождественным* равенством, т. е. задает определение фугитивности f_i газа.

Для учета степени неидеальности, определяемой отличием фугитивности f_i от давления P_i , вводится соответствующий «поправочный множитель» γ_i :

$$f_i = P_i \gamma_i, \quad (43)$$

называемый коэффициентом фугитивности (летучести) i -го компонента газовой смеси. И тогда выражение (43) может быть представлено в форме:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i \equiv \mu_i^{(id)} + \mu_i^{(ex)}, \quad (44)$$

представляющей, в частности, химический потенциал любого компонента смеси неидеальных газов как аддитивную функцию, включающую «идеальную составляющую» (40) $\mu_i^{(id)} \equiv \mu_i^0 + RT \ln P_i$ и неидеальную (избыточную) $\mu_i^{(ex)}$, определяемую коэффициентом фугитивности γ_i :

$$\mu_i^{(ex)} = RT \ln \gamma_i. \quad (45)$$

Химический потенциал идеального раствора $\mu_i^{(id)}$ подчиняется уравнению:

$$\mu_i^{(id)} = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (46)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента идеального раствора;
 μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го компонента идеального раствора, соответствующий принятому стандартному состоянию – индивидуальному (чистому) веществу.

Для неидеальных (реальных) растворов уравнение (44) не выполняется, и тогда концентрация x_i заменяется формальной величиной α_i – активностью i -го компонента раствора так, что полученное уравнение (также называемое уравнением Льюиса):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (47)$$

Взаимосвязь основных термодинамических функций

Таблица 3 – Соотношения и изменения основных термодинамических функций

Функция	Расчет изменения термодинамической функции	Измерение функции	
		В самопроизвольных процессах	При равновесии
Внутренняя энергия (U) (S-const; V-const)	$\Delta U = Q - W$	$\Delta U < 0$	При $dS = 0$ и $dV = 0$ $\Delta U = 0$
Энтальпия (H) (S-const; P-const)	$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$	При $dS = 0$ и $dP = 0$ $\Delta H < 0$	При $dS = 0$ и $dP = 0$ $\Delta H = 0$
Энтропия (S) (U-const; V-const)	$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{обр.}}{T}$	При $dU = 0$ и $dV = 0$ $\Delta S > 0$	При $dU = 0$ и $dV = 0$ $\Delta S = 0$
Энергия Гельмгольца (F) (T-const; V-const)	$F = U - TS$	При $dV = 0$ и $dT = 0$ $\Delta F < 0$	При $dU = 0$ и $dV = 0$ $\Delta F = 0$
Энергия Гиббса (G) (P-const; T-const)	$G = H - TS$ $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	При $dP = 0$ и $dT = 0$ $\Delta G < 0$	При $dP = 0$ и $dT = 0$ $\Delta G = 0$

4.4. Третий закон термодинамики. Постулат Планка

В соответствии с тепловой теоремой Нернста некоторые свойства конденсированных веществ (объем, упругость, поверхностное натяжение и другие) вблизи абсолютного нуля перестают зависеть от температуры. Это означает, что в этом случае изменение температуры не приводит к работе расширения или сжатия. Исходя из опытных данных, Нернст высказал идею, что его тепловая теорема является следствием некоторого общего закона термодинамики, независимого от ее первого и второго законов. Так, если согласно первому закону «нельзя построить машину, которая бы производила работу из ничего», а второй закон утверждает, что «нельзя построить машину, непрерывно превращающую теплоту окружающей среды в работу», то новый, третий закон термодинамики утверждает, что «нельзя построить машину, которая нацело отнимала бы всю теплоту тела, охлаждая его до абсолютного нуля». Иными словами, третий закон термодинамики отождествляется с принципом недостижимости абсолютного нуля. Чтобы прийти к этому принципу, надо к первым двум законам добавить постулат о равенстве производных:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} \quad (48)$$

В то же время из третьего закона не вытекает тепловая теорема Нернста, а именно та ее часть, которая приравнивает указанные выше производные к нулю. Чтобы получить и эту часть теоремы Нернста, надо к третьему закону термодинамики добавить опытные данные об уменьшении до нуля теплоемкостей конденсированных веществ вблизи абсолютного нуля. Согласно второму закону термодинамики, для обратимых процессов справедливо:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (49)$$

Следовательно, энтропия так же, как и внутренняя энергия, определена с точностью до произвольной постоянной. Ею является постоянная интегрирования приведенного выражения:

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0. \quad (50)$$

Постоянная S_0 , хотя и не зависящая от температуры, может быть различной для разных тел в состоянии равновесия. Отсутствие сведений о S_0 создает для практического применения термодинамики большие трудности, так как приводит к появлению неопределенных слагаемых и у других термодинамических функций (энергий Гиббса и Гельмгольца).

Отмеченные трудности устраняются, если для исследуемой системы можно использовать третий закон термодинамики, установленный в 1906 г. В. Нернстом (третий закон термодинамики называют также тепловой теоремой Нернста). Этот закон обычно формулируют в виде двух взаимосвязанных положений. При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$ К, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии, для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность появляется при использовании постулата Планка, который еще называется третьим началом термодинамики.

Опытные данные показывают, что теплоемкости C_p всех веществ при температуре, стремящейся к 0 по шкале Кельвина, резко падают до ничтожно малых величин. Отношение C_p/T тоже резко уменьшается (C_p падает быстрее T).

М. Планк (1911) показал, что третий закон термодинамики равносильен условию: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю (т. е. константу интегрирования S_0 в уравнении (50) можно положить равной нулю) – постулат Планка. Часто постулат Планка формулируют следующим образом: энтропия

индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Предельное значение энтропии, поскольку оно одно и то же для всех систем, не имеет какого-либо физического смысла и поэтому полагается равным нулю. Однако вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при $T = 0$ К системам, что ограничивает область его практического применения. При понижении температуры релаксация неравновесных состояний затрудняется, и обычно внутреннее равновесие в веществе не успевает установиться за время наблюдения. Процессы упорядочения при низких температурах, как правило, не завершаются, и в веществе «замораживается» некоторая неизвестная остаточная энтропия.

Постулат Планка может быть также обоснован с помощью формулы Больцмана:

$$S = k \ln \Omega \quad (51)$$

С точки зрения статистической термодинамики энтропия идеального кристаллического вещества может быть равна нулю при $T = 0$ К только при условии, что $\Omega = 1$, т. е. когда данное макросостояние может быть осуществлено единственным микросостоянием. Во всех остальных случаях энтропия кристаллического вещества при абсолютном нуле должна быть больше нуля. Поэтому утверждение о том, что $S_0 = 0$, нельзя распространять на твердые растворы. Для них при $T = 0$ К появляется остаточная (нулевая) энтропия.

Остаточная энтропия водорода при $T = 0$ К обусловлена существованием двух его модификаций: пара- и орто-водорода. Наличие остаточной энтропии у несимметричных молекул (CO , NO , N_2O) связано с различной ориентацией молекул в кристалле. Для кристаллических веществ, решетки которых имеют какие-либо дефекты, $S_0 \neq 0$.

Следует отметить, что значение остаточной энтропии у отдельных веществ, как правило, невелико по сравнению с $S^\circ(298)$. Поэтому, если пренебречь остаточной энтропией (т. е. принять $S_0 = 0$), то это мало повлияет на точность термодинамических расчетов. Кроме того, при термодинамических расчетах определяют изменение энтропии, в результате чего ошибки в значениях энтропии могут взаимно погашаться.

Итак, третий закон термодинамики (постулат Планка) позволяет вычислить так называемое абсолютное значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от $T = 0$ К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов. Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P^0(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P^0(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{кип}} H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_P^0(\text{г})}{T} dT, \quad (52)$$

где кр, ж и г означают соответственно твердое, жидкое и газообразное состояния вещества.

Аналогично могут быть вычислены значения стандартных энтропий веществ:

$$S_{298}^0 = S^0 \quad (53)$$

при стандартных условиях (стандартном давлении 1 бар = 10⁵ Па и температуре 298,15 К). Значения стандартных энтропий веществ приводятся в справочниках по термодинамическим свойствам, их величины для некоторых веществ приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Стандартная энтропия $S^\circ(298)$ веществ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

Ag	42,68	P _(белый)	44,35	H ₂ O _(кр)	39,33
C _(алмаз)	2,38	P _(красный)	64,81	n-C ₄ H _{10 (г)}	310,0
C _(графит)	5,72	S _(моноклин)	32,55	изо-C ₄ H _{10 (г)}	294,6
H _{2 (г)}	130,6	S _(ромбич)	31,88	C ₄ H ₈ [цис-2-бутен] (г)	300,8
O _{2 (г)}	205,0	H ₂ O _(г)	188,7	C ₄ H ₈ [транс-2-бутен] (г)	296,5
O _{3 (г)}	238,8	H ₂ O _(ж)	69,96	C ₁₂ H ₂₂ O _{11 (кр)}	360,2

Из таблицы 4 следует:

- значение стандартной энтропии вещества увеличивается при повышении массы частицы (у частиц с большей массой больше возможных квантовых состояний);
- стандартная энтропия ниже в ковалентно-связанных твердых веществах с прочными, пространственно направленными связями (алмаз по сравнению с графитом);
- стандартные энтропии газов (за исключением водорода) близки по величине и обычно значительно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности (поскольку газы менее упорядочены, чем жидкости или твердые вещества).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 (ЧАСТЬ 1). КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

Цель работы: определение интегральной теплоты растворения соли.

Величина теплового эффекта складывается из теплоты, расходуемой на разрушение кристаллической решетки соли ($H_{разр}$), и из теплоты, выделяемой в результате сольватации или, если растворителем является вода, гидратации ионов ($H_{гидр}$). В зависимости от величины каждой составляющей теплота растворения является положительной (если $H_{разр} < H_{гидр}$) или отрицательной (если $H_{разр} > H_{гидр}$).

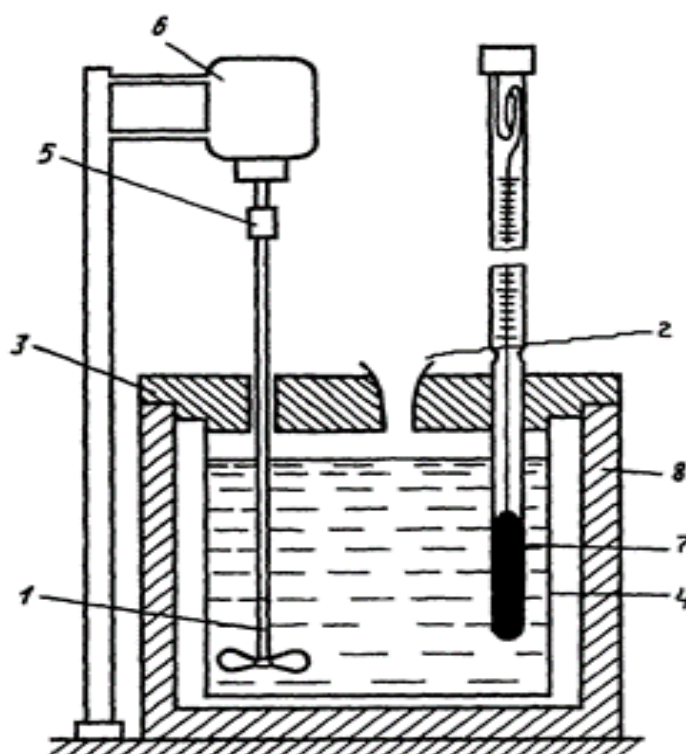


Рисунок 5 – Калориметрическая установка:

1 – мешалка; 2 – воронка; 3 – крышка; 4 – стакан; 5 – устройство для закрепления мешалки; 6 – двигатель; 7 – термометр Бекмана; 8 – термостат

Различают *интегральную* и *дифференциальную* теплоту растворения. Первая соответствует растворению достаточно большого количества соли в чистом растворителе, вторая – растворению бесконечно малого количества соли в растворе этой соли. В предлагаемой работе определяется интегральная теплота растворения соли в массе, указанной преподавателем.

При определении теплоты растворения следует учесть также количество теплоты, идущей на нагревание стального стакана, в котором происходит растворение, на нагревание части мешалки (примерно 1/3) и части термометра, помещенных в реакционный сосуд.

Ход выполнения лабораторной работы

1. Взвесить все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка).

2. Взвесить навеску соли (примерно 18 г).

3. Налить в стакан 500 мл дистиллированной воды.

4. Собрать установку (согласно рис. 5). Стакан закрывают крышкой, причем большое отверстие используется для внесения соли, а верхнее (маленькое) отверстие – для установки мешалки, которая закрепляется посредством муфты. В узкое верхнее отверстие справа термометр устанавливается таким образом, чтобы его нижняя часть была погружена в воду.

5. Определить объем, который вытесняет термометр, с помощью мерного цилиндра. Объем, занимаемый термометром, определяют по изменению уровня воды в мерном стакане при помещении туда термометра примерно на такую же глубину, что и в стальном стакане (примерно $V_{\text{термометра}} = 5$ мл).

6. Включить мешалку.

7. Включить секундомер и определить периоды калориметрического опыта. Калориметрический опыт состоит из трех периодов: предварительного, главного и заключительного. В предварительном периоде определяется, каков теплообмен с окружающей средой. Включив секундомер и равномерно помешивая содержимое калориметра мешалкой в течение 5 минут, каждые 30 секунд фиксируют температуру воды (температура может оставаться постоянной либо равномерно изменяться в зависимости от соотношения температур калориметра и окружающей среды). После этого, не выключая секундомер, быстро вносят в реакционный стакан навеску соли и интенсивно перемешивают содержимое для полного растворения соли. Через 10-15 сек после внесения соли (с начала опыта $\tau \approx 5,15$ мин) происходит полное растворение соли и заканчивается главный период.

Когда начинается заключительный период, вновь начинают записывать показания термометра каждые 30 сек в течение 5 мин, для установления теплового равновесия в системе.

8. По значениям температур построить график зависимости температуры от времени. Для расчета изменения температуры в процессе растворения соли строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени и графически определяют изменение температуры (метод Ланге-Мищенко) (рисунок 6). Проведя прямые линии через экспериментальные точки, полученные для предварительного и заключительного периодов, их продолжают пунктирными прямыми, затем проводят перпендикуляр $B' - C'$ через середину главного периода BC. Расстояние между точками пересечения $B' - C' = \Delta T = T_2 - T_1$ будет равно изменению температуры в процессе растворения соли.

9. Определение теплоёмкости всей системы ($C_{\text{сист.}}$ в Дж/К) производят по следующему соотношению:

$C_{\text{сист}} = m_{\text{стакана}} \cdot C_{\text{стали}} + 1/3 m_{\text{мешалки}} \cdot C_{\text{стали}} + C_{\text{вода}} \cdot 500 + m_{\text{соль}} \cdot C_{\text{соль}} + V \cdot C_{\text{стекло-ртуть}}$,
 где $C_{\text{стали}}$ – удельная теплоемкость стали, 0,52 Дж/(г·К);
 $m_{\text{стакана}}$, $m_{\text{мешалки}}$, $m_{\text{соль}}$ – массы, г;
 $C_{\text{вода}}$ – удельная теплоёмкость воды, 4,184 Дж/(г·К);
 $C_{\text{стекло-ртуть}}$ – средняя теплоемкость стекла и ртути в термометре, равная 1,925 Дж/(мл·К);
 V – объем погружённой в раствор соли части термометра (по закону Архимеда масса равна объёму вытесненной жидкости, мл).

Таблица 5 – Удельная теплоемкость водных растворов, Дж/г·К

HCl	KCl	KNO ₃	NaCl	NaOH	KBr
3.68	3.46	3.48	3.68	3.8	3.52

Температура, °С

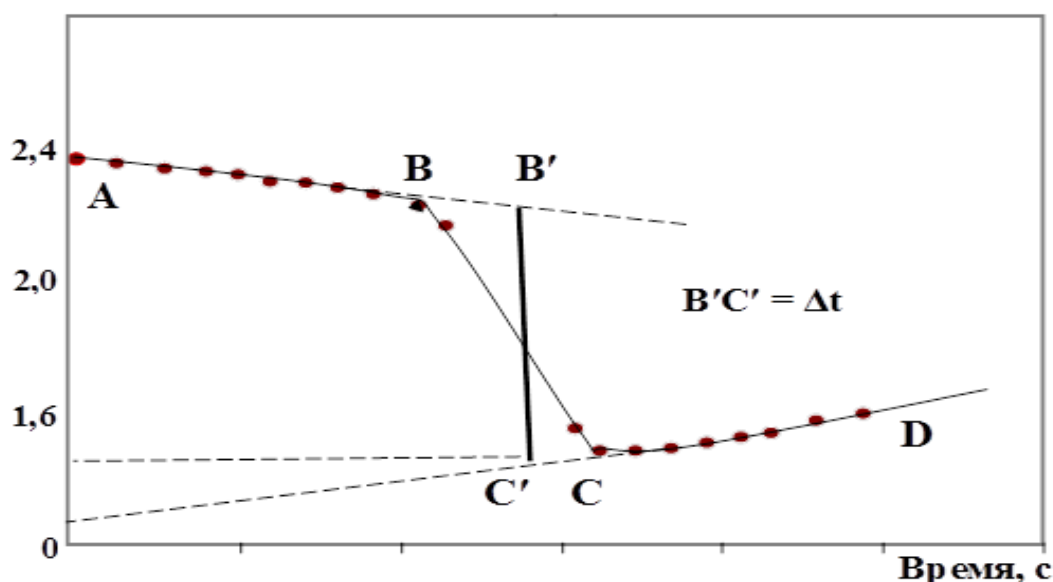


Рисунок 6 – Графическое определение изменения температуры в калориметрическом процессе:

AB – предварительный период; BC – главный период;
 CD – заключительный период

10. Определить интегральную теплоту растворения соли в воде, учитывая, что тепловые эффекты относятся к 1 молю растворенного вещества:

$$\Delta H_{\text{м}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T \cdot M/g, \text{ [Дж/моль]}, \quad (54)$$

где $C_{\text{сист.}}$ – суммарная теплоемкость калориметрической системы, Дж/К;
 M – молярная масса соли, г/моль.

11. Сделать выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 (ЧАСТЬ 2). КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТЫ

Цель работы: определение молярной теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и концентрации кислоты.

Калориметрический опыт по измерению теплоты нейтрализации сильной кислоты щелочью и определение изменения температуры проводят таким же способом, как и в работе №1.

Ход выполнения лабораторной работы

1. Взвешивают все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка), как в работе №1.

2. Приготовить 500 мл 1 % раствора NaOH из 10 %; взвесить в стеклянном стаканчике массу кислоты, выданную преподавателем (вес кислоты определяют по разности весов пустого стаканчика и стаканчика с кислотой).

3. Собрать установку (согласно рис. 4 работы №1).

4. Налить 500 мл подготовленного раствора щелочи в стальной стакан калориметра и после окончания предварительного периода, в котором устанавливается тепловое равновесие между содержимым калориметра и внешней средой, в реакционный стакан внести подготовленный объем кислоты. Главный период опыта – процесс нейтрализации – длится 0,3 – 0,5 мин. После этого обязательно выдержать заключительный период опыта: измерить через каждые 30 сек в течение 5 мин температуру калориметрической системы до установления теплового равновесия.

Для расчета изменения температуры в процессе нейтрализации построить на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени (рисунок 7).

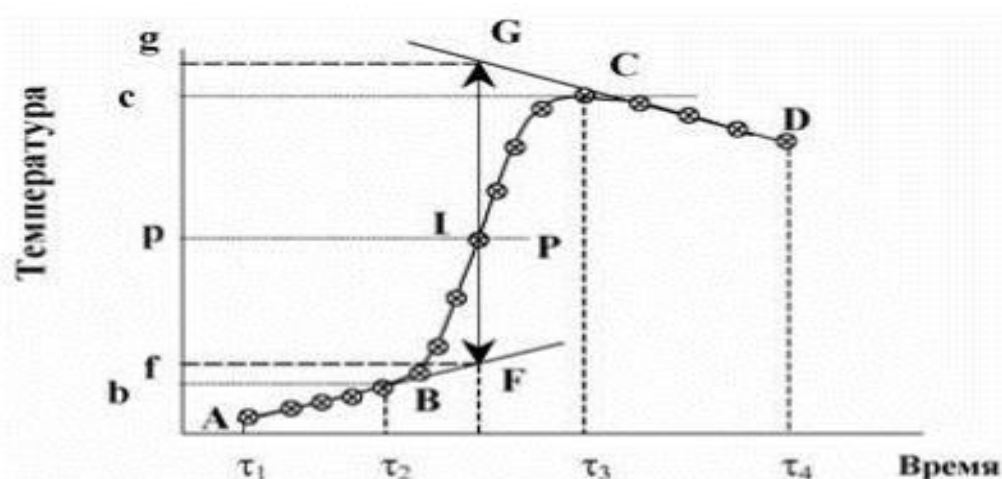


Рисунок 7 – Графическое определение изменения температуры в ходе процесса нейтрализации:

AB – главный период; BC – основной период; CD – заключительный период

5. Определить теплоёмкость всей системы ($C_{\text{сист.}}$):

$$C_{\text{сист.}} = m_{\text{стакана}} \cdot C_{\text{стали}} + 1/3 m_{\text{мешалки}} \cdot C_{\text{стали}} + m_{\text{раствора щёлочи}} \cdot C_{\text{щёлочи}} + m_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{кислоты}} + V \cdot C_{\text{стекло-ртуть}},$$

где $C_{\text{стали}}$ – удельная теплоемкость стали, 0,52 Дж/(г·К);

$m_{\text{стакана}}$, $m_{\text{мешалки}}$, $m_{\text{раствора щёлочи}}$, $m_{\text{кислоты}}$ – соответствующие массы, г;

$C_{\text{щёлочи}}$, $C_{\text{кислоты}}$ – удельные теплоёмкости щелочи и кислоты;

$C_{\text{стекло-ртуть}}$ – средняя теплоемкость стекла и ртути в термометре, равная 1,925 Дж/(мл·К);

V – объем погружённой в раствор части термометра.

6. Определить количество теплоты нейтрализации по соотношению:

$$\Delta H = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T. \quad (55)$$

Для нахождения **молярной теплоты** реакции нейтрализации необходимо определить число моль-эквивалентов кислоты, участвующих в реакции нейтрализации. Для этого используется тот факт, что реакция нейтрализации моля любой сильной одноосновной кислоты (HCl, HNO₃ и т. д.) сильными основаниями (NaOH, KOH и т. п.) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, равным при 298 К -55,900 кДж/моль (при других температурах эта величина незначительно изменяется).

7. Определить число моль - эквивалентов U в выданном растворе кислоты на основе закона эквивалентов по следующей пропорции:

$$\frac{C_{\text{н}}}{U} = \frac{1000}{V_{\text{кислоты}}},$$

где $C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация кислоты;

U – число моль-эквивалентов кислоты в массе кислоты, равной $m_{\text{кислоты}}$.

Без большой ошибки можно принять, что плотность раствора кислоты $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, тогда $m_{\text{кислоты}} = V_{\text{кислоты}}$. Это дает нам возможность использовать закон эквивалентов и определить число моль-эквивалентов:

$$U = (C_{\text{н}} \cdot m_{\text{кислоты}}) / 1000.$$

8. Рассчитать величину молярной теплоты реакции нейтрализации по соотношению $\Delta H/U$:

$$\Delta H / U = (C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (C_{\text{н}} \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Концентрация кислоты рассчитывается с учетом того, что тепловой эффект реакции нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием

есть приблизительно одинаковая величина (~ 55900 Дж/моль), из соотношения:

$$55900 = \Delta H/U = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (C_n \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Отсюда C_n – концентрация кислоты, которую необходимо определить по заданию, равна:

$$C_n = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (55900 \cdot m_{\text{кислоты}}). \quad (56)$$

9. Сделать выводы.

Вопросы к коллоквиуму

1. Основные понятия и определения: система; изолированная, закрытая, открытая системы; термодинамические параметры состояния; работа, внутренняя энергия, термодинамический процесс, обратимый процесс, круговой процесс (цикл), равновесный процесс.

2. Приведите примеры интенсивных и экстенсивных свойств; свойств (функций) состояния и свойств (функционалов) процесса.

3. Первое начало термодинамики при бесконечно малом и конечном изменении термодинамических параметров.

4. Работа расширения идеального газа при различных условиях.

5. Энтальпия. Тепловой эффект процесса. Расчет тепловых эффектов.

6. Теплота сгорания, образования, растворения. Их расчет из различных термохимических реакций.

7. Закон Гесса и следствия из него.

8. Теплоемкость. Виды теплоемкости. Соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями.

9. Зависимость теплоемкости веществ от температуры.

10. Уравнение Кирхгофа. Расчет термодинамических функций в условиях, отличных от стандартных.

11. Определение теплоты образования вещества из различных термохимических уравнений.

12. Калориметрия как метод физико-химического исследования. Ход калориметрических измерений. Термометр Бекмана.

Задачи многовариантные: № 1 ([4] с.66), № 2 ([4] с.66).

Литература: [2-8].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ

Цель работы: определение удельной изобарной теплоемкости электролита. Опыт состоит из измерения водяного числа калориметра и теплоемкости исследуемой жидкости.

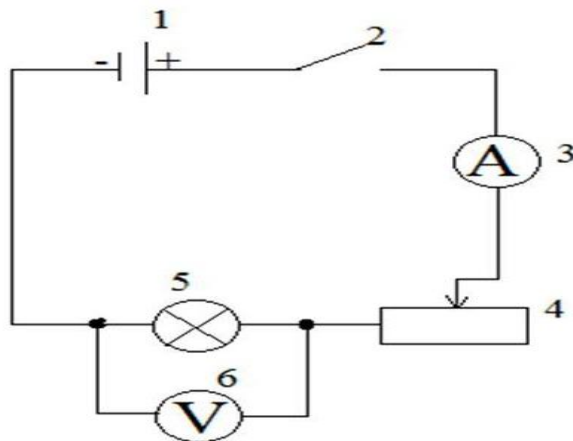


Рисунок 8 – Схема электрической цепи: 1 – аккумулятор; 2 – ключ; 3 – амперметр; 4 – реостат; 5 – нагревательный элемент; 6 – вольтметр

Водяным числом C_v называют теплоемкость всех частей калориметра (калориметрического стакана, мешалки, термометра, нагревателя) без жидкости. Для определения C_v проводят опыт с калориметрическим стаканом, в котором содержится 500 мл дистиллированной воды (отмеренной мерной колбой).

Ход выполнения лабораторной работы

1. Собирают электрическую схему цепи с нагревательным устройством (рисунок 8).
2. Собирают калориметрическую систему как в работе № 1 (согласно рис. 3).
3. Взвесить все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка), как в работе № 1.
4. Приготовить в мерной колбе 500 мл раствора электролита, теплоемкость которого измеряется.

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (оболочкой) и нагревания при перемешивании. Таким образом, измеренное изменение температуры $\Delta T_{\text{изм}}$ отличается от истинного $\Delta T_{\text{изм}}$, отвечающего теплоте изучаемого процесса.

Характер теплообмена определяют по временному ходу температуры в течение каждого опыта. Поправку на теплообмен вводят либо аналитически, либо с помощью описанного выше графического метода Ланге-Мищенко. Если продолжительность опыта не превышает 20 минут, то второй способ предпочтительнее.

Температура, °C

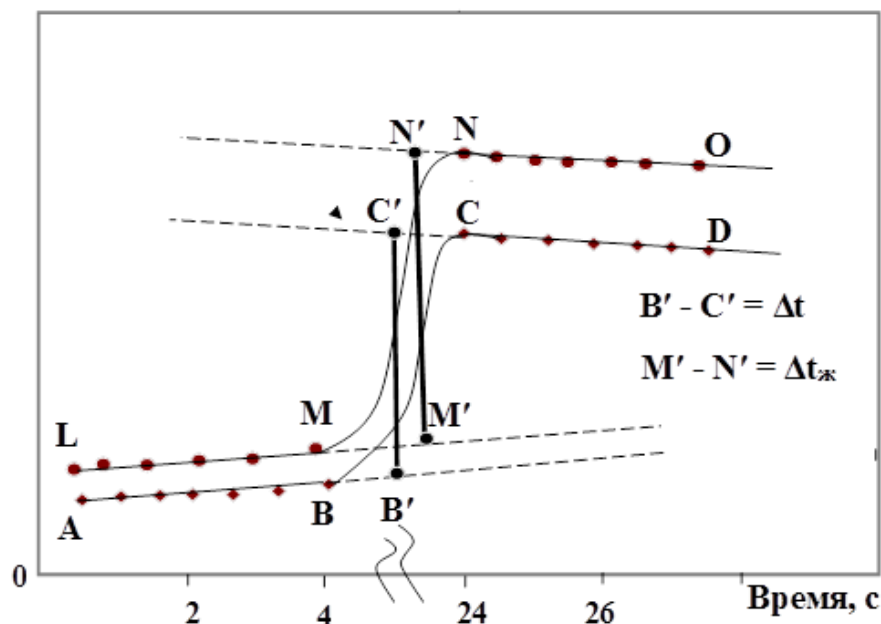


Рисунок 9 – Графическое определение изменения температуры при определении теплоемкости жидкой системы

Весь опыт делят на три периода: предварительный, главный и заключительный, как в работе № 1. Предварительный период заканчивается в точках B и M , когда изменение температуры становится постоянным. Главный период начинается с включения нагревательного элемента в точках B и M . Отмечают время включения нагревательного элемента. Записывают показания амперметра и вольтметра. Нагревают исследуемую жидкость на $1,5-3^{\circ}\text{C}$, отключают нагревательный элемент и засекают время отключения.

После отключения тока система продолжает нагреваться по инерции (это входит в главный период), а затем постепенно устанавливается равномерный ход температуры (понижение). Переход к нему определяет начало заключительного периода (точки *C* и *N*).

График зависимости температуры от времени при определении водяного числа представлен кривой BC на рис. 9: «включение тока» соответствует точкам B и M , а «выключение» – точкам C и N . В точках C и N начинается заключительный период – температура линейно падает.

5. Для того чтобы определить водяное число, нужно измерить теплоемкость калориметрической системы с водой $C_{к.в.}$, измеряя количество теплоты, полученной системой электрическим нагреванием:

$$C_{K,B} = \Delta H_B / \Delta T_B = I_B U_{Bt_B} / \Delta T_B, \quad (57)$$

где I_B – показания амперметра (А); U_B – показания вольтметра (В);

t_b – продолжительность нагревания (450 - 600 сек); ΔT_b – изменение температуры системы, определенное графическим методом.

Водяное число находят из разности теплоемкости калориметрической системы с водой $C_{к.в}$ и теплоемкости воды массой $g_{воды}(г)$:

$$C_v = C_{к.в} - C_{p, \text{ воды}} \cdot g_{воды}, \quad (58)$$

где $C_{p, \text{ воды}}$ – изобарная удельная теплоемкость воды при температуре опыта;
 $g_{воды}$ – масса воды.

6. После определения водяного числа заменить в реакторе воду исследуемым раствором такого же объема.

7. Повторить измерения: обязательно выдерживают предварительный период длительностью не менее 5 мин, затем включают нагревательный элемент и засекают время. Желательно, чтобы длительность главного периода была такой же, как и в случае определения водяного числа.

8. Определить теплоемкость калориметрической системы с водой $C_{к.в}$ и рассчитать водяное число C_v :

$$C_v = C_{к.в} - C_{p, \text{ воды}} \cdot g_{воды}.$$

9. Определить теплоемкость калориметрической системы $C_{к.ж.с}$ исследуемой жидкостью по соотношению:

$$C_{к.ж.с} = \Delta H_{ж.с} / \Delta T_{ж.с} = I_{ж.с} U_{ж.с} t_{ж.с} / \Delta T_{ж.с}, \quad (59)$$

где $I_{ж}$ – показания амперметра (А); $U_{ж}$ – показания вольтметра (В);

$t_{ж}$ – продолжительность нагревания (450 - 600 с);

$\Delta T_{ж}$ – изменение температуры системы (по рисунку 9);

10. Определить изобарную удельную теплоемкость исследуемой жидкости $C_{p, ж.}$ по соотношению:

$$C_{p, ж} = (C_{к.ж.с} - C_v) / g_{ж}, \quad (60)$$

где $g_{ж}$ – масса жидкости.

11. Сделать выводы.

Вопросы к коллоквиуму

1. Второе начало термодинамики: различные формулировки и математические выражения.

2. Цикл Карно.

3. Энтропия. Направление протекания самопроизвольных процессов.

4. Характеристические функции. Изобарно-изотермический потенциал.

5. Изохорно-изотермический потенциал.

6. Условия равновесия и протекания самопроизвольных процессов.

7. Константа равновесия.

Задачи многовариантные: № 4 ([4] с.68)

Литература: [2-8].

5. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Системы бывают гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). Гомогенная система состоит из одной фазы, а гетерогенная – из нескольких фаз (двух и более).

Фазой называется физически, химически и термодинамически однородная (гомогенная) часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Если индивидуальное вещество содержится одновременно в разных фазах, происходит его переход из одной фазы в другую, называемый **фазовым переходом** (испарение, плавление и т.д.).

Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется **фазовым равновесием**. Составляющими веществами системы (**компонентами**) называются вещества, которые входят в состав системы, могут быть выделены из нее и существовать вне системы. Например: NaCl в воде, здесь два составляющих вещества: NaCl и H₂O, хотя в системе присутствуют и ионы Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻.

Число термодинамических степеней свободы (C) – это число внешних параметров системы (температура, давление, концентрация), которые можно произвольно менять в определенных пределах, не изменяя этим числа или вида фаз. Уравнение, выражающее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии, называется **правилом фаз Гиббса**:

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

где C – число степеней свободы; K – количество компонентов; Φ – число фаз; 2 – количество внешних параметров.

Если изменение давления или температуры практически не влияют на равновесие в системе, а также при постоянном давлении (или постоянной температуре), то в этих случаях правило фаз Гиббса будет иметь вид:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, которая в зависимости от величины C может быть следующей:

- 1) нонвариантная (инвариантная, безвариантная, $C=0$);
- 2) моновариантная (одновариантная, $C=1$);
- 3) бивариантная (двухвариантная, $C=2$).

То есть число степеней свободы показывает, сколько внешних параметров мы можем изменить, не изменяя при этом числа и вида фаз системы.

Диаграмма состояния (или фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими

состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное и т. д.).

Для однокомпонентных систем обычно используются диаграммы состояния, показывающие зависимость фазовых превращений от температуры и давления; они называются диаграммами состояния в координатах $P-t$.

На рисунке 10 приведена в схематической форме (без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

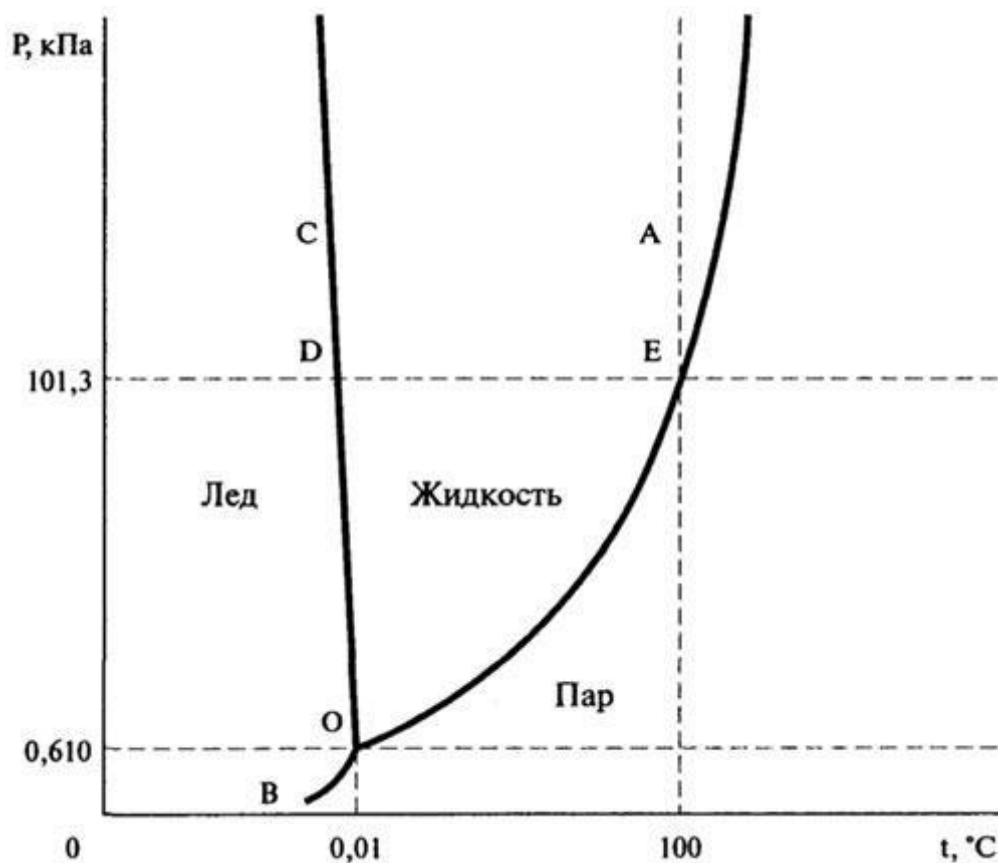


Рисунок 10 – Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамически устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару.

Кривая ОА представляет зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры: точки кривой показывают те пары значений температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом. Кривая ОА называется кривой равновесия жидкость – пар или кривой кипения.

Кривая ОС – кривая равновесия твердое состояние – жидкость, или кривая плавления, – показывает те пары значений температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Кривая ОВ – кривая равновесия твердое состояние – пар, или кривая сублимации. Ей отвечают те пары значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке О. Координаты этой точки – это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название тройной точки.

Уравнение Клаузиуса-Клайперона позволяет рассчитать теплоту фазового перехода:

$$H_{\text{ф.п.}} = T \frac{dp}{dT} \Delta V, \quad (61)$$

где $H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового перехода (испарения, сублимации и т.д.).

Для процесса сублимации и испарения уравнение связывает давление насыщенного пара $p_{\text{нас.п.}}$ и температуру T . Для процесса плавления и полиморфного превращения – изменение температуры перехода с давлением p и соответствующими изменениями V и H .

Для процесса испарения:

$$H_{\text{исп}} = T \frac{dp}{dT} (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}), \quad (62)$$

где $V_{\text{п}}$ – мольный объем пара,

$V_{\text{ж}}$ – мольный объем жидкости.

Проанализируем уравнение Клаузиуса-Клайперона:

а. Плавление (кривая ОВ), $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$;

$$V_2 - V_1 = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} > 0;$$

$dP/dT > 0$, т. е. при повышении давления температура возрастает;

$$V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} < 0 \text{ (вода, висмут);}$$

$dP/dT < 0$, т. е. при повышении давления температура уменьшается.

б. Испарение, возгонка, $\Delta H_{\text{возг}} > 0$, $\Delta H_{\text{исп}} > 0$;

$$V_2 - V_1 = V_{\text{пар}} - V_{\text{ж (возг)}} > 0; V_{\text{пар}} - V_{\text{ж (исп)}} > 0, \text{ то}$$

$dP/dT > 0$, т. е. при повышении давления температура возрастает.

$V_{\text{пар}} \gg V_{\text{ж (тв)}}$, то в уравнении Клаузиуса-Клайперона объемом конденсированных фаз можно пренебречь:

$$H_{\text{исп}} = T \frac{dp}{dT} V_{\text{п}}. \quad (63)$$

Парообразование – переход вещества из жидкого в парообразное состояние. Существует две формы этого процесса:

1. Испарения – парообразование происходит со свободной поверхности жидкости и в широком диапазоне температур.

2. Кипение – парообразование происходит не только с поверхности жидкости, но и внутри нее путем образования пузырьков пара во всем объеме жидкости и выделения их. Кипение происходит при определенной температуре и следующем условии: **«давление насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью, должно быть равным внешнему давлению»**.

Теплота испарения жидкости – количество теплоты, поглощаемое веществом при изотермическом испарении жидкости, равновесной со своим паром. Теплота испарения жидкости бывает молярная (1 моля вещества) и удельная (1 г вещества). Она складывается из двух составляющих:

1. Энергии, затрачиваемой на преодоление сил межмолекулярного притяжения в жидкости (**внутренняя теплота испарения**).

2. Энергии, расходуемой на преодоление внешнего давления при выделении пара (**внешняя теплота или работа испарения**).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Цель работы: изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры динамическим методом. На основании опытных данных по зависимости давления насыщенного пара от температуры необходимо вычислить теплоту парообразования и изменение энтропии в процессе парообразования.

Схема установки показана на рисунке 11.

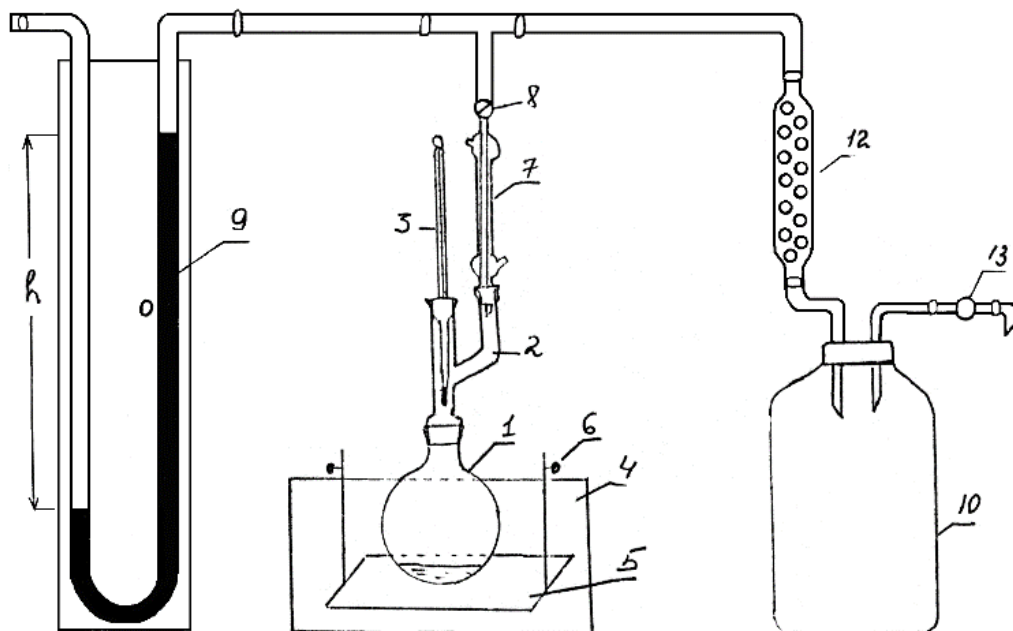


Рисунок 11 – Установка для определения теплоты испарения

В круглодонной колбе (1) находится 35-50 мл исследуемой жидкости. На колбу надевают кольца термостата, чтобы по возможности более полно закрыть отверстие термостата, но в то же время, чтобы удобно было наблюдать за кипением жидкости в колбе. Затем в колбу вставляют двурогую насадку (2) с термометром (3), как показано на рисунке. Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Колбу помещают в термостат (4), чтобы дно ее оказалось на подставке (5), высоту подставки можно регулировать с помощью винтов (6). Опускать и поднимать подставку нужно осторожно, придерживая рукой колбу.

Обратный холодильник при помощи крана (8) сообщается со всей остальной системой, состоящей из ртутного манометра (9), с помощью которого измеряется разрежение в системе, буферной склянкой (10). Разрежение в системе создают с помощью насоса. Между буферной склянкой и насосом стоит трехходовой кран (13). Динамический метод определения давления насыщенного пара основан на определении температуры кипения жидкости при различных давлениях.

Ход выполнения лабораторной работы

1. Создать при помощи насоса максимальное разрежение. При этом показание манометра (9) должно быть 550-560 мм рт. столба. Показание манометра определяется как разность высот ртути в двух коленях. Эта разность составляется из высоты подъема ртути в одном колене и снижения его в другом колене. После этого кран (13) переводят в положение, при котором система отключается от насоса и внешней среды. Проверяют герметичность системы.

2. Открыть кран (8), при этом давление во всей системе должно выровняться. Снова проверяют герметичность. Если система герметична, приступают к выполнению работы.

3. Включить термостат, кран (8) открыть, обратный холодильник включен!

4. Когда жидкость начинает закипать, температура паров повышается, следите за показаниями термометра (3). При установлении равновесия между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром температура держится постоянной. Отмечают эту температуру по термометру (3) и снимают показания манометра в мм рт. ст., как было показано выше, т. е. отмечают положения ртутных менисков в обоих коленях.

5. После первого определения температуры кипения давление в системе увеличивают на 40-50 мм рт. ст., плавно поворачивая кран (13). При этом кипение жидкости прекращается, температура паров снижается. Требуется некоторое время (5-10 мин), чтобы жидкость нагрелась до более высокой температуры и вновь закипела. Отмечают установившуюся температуру при новом давлении, как и в предыдущем случае, снимают показания манометра. Необходимо произвести 8-10 таких измерений, последовательно увеличивая давление в системе на 40-50 мм рт. ст. Последнее измерение произвести при атмосферном давлении.

6. Записать результаты измерений в таблицу по следующему образцу:

Таблица 6 – Обработка результатов

№	Показания					Давление пара	
	термометра			манометра	барометра	$P_{\text{пара}} = P_{\text{атм}} - h$	
	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	h, мм рт ст	$P_{\text{атм}}$, мм рт ст	$P_{\text{пара}}$	$\lg(P_{\text{пара}})$
1							
2							
3							
...							
15							

7. На основании полученных данных необходимо:

- построить график зависимости давления пара исследуемой жидкости от температуры в координатах: $p = f(t)$ и $\lg P_{\text{пара}} = f(1/T)$;

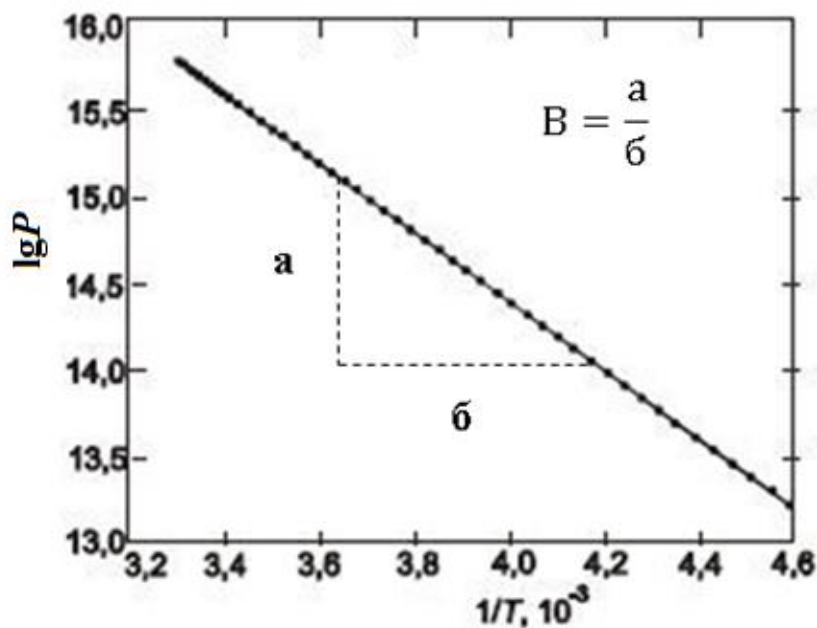


Рисунок 12 – Зависимость $\lg P_{\text{пара}}$ от температуры

- вычислить теплоту испарения жидкости по графику с помощью следующей формулы:

$$B = \Delta H_{\text{исп}} / 2,303 R = \Delta H_{\text{исп}} / 19,15; R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (64)$$

8. Сделать выводы.

Вопросы к коллоквиуму

1. Основные понятия и определения: насыщенный пар, давление насыщенного пара, конденсированные и не конденсированные системы, фазовые равновесия, число степеней свободы.
2. Химический потенциал. Условие термодинамического равновесия.
3. Правило фаз Гиббса.
4. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния в координатах $p_{\text{нас.п.}} = f(T)$.
5. Однофазные и двухфазные системы.
6. Уравнение Клазиуса-Клапейрона и его анализ.
7. Парообразование. Температура кипения. Условие кипения жидкости.
8. Теплота испарения жидкости.

Задачи многовариантные: № 1 ([4] с.166).

Литература: [2-8].

6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Раствором называется термодинамически устойчивая гомогенная система, состав которой может меняться непрерывно в некоторых пределах, определяемых растворимостью компонентов.

Растворимостью компонента называется концентрация насыщенного раствора этого компонента. С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Поэтому деление компонентов на растворитель и растворенное вещество принципиального значения не имеет. Растворителем обычно является тот компонент, который в растворе преобладает, но в случае если газ или твердое тело растворимы в жидкости, то растворитель – жидкость.

Образование раствора из компонентов – процесс самопроизвольный. Процесс растворения как самопроизвольный процесс, протекающий в открытой системе при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Процесс растворения будет протекать до тех пор, пока в системе не установится равновесие ($\Delta G = 0$). При равновесии химический потенциал индивидуального компонента и его химический потенциал в растворе равны.

Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Теория растворов объясняет все эти явления. Исторически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX в., и химическая, одним из основоположников которой был Д. И. Менделеев.

Физическая теория растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными).

Химическая теория рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы, что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества. Так, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется не CuSO_4 , а голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

В общем случае при растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: вандерваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для идеальных растворов, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B} . К идеальным растворам можно отнести газовые растворы и растворы многих неполярных жидкостей.

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 л воды при $t = 18^\circ\text{C}$ и $p = 1$ атм растворяется 0,017 л азота, 748,8 л аммиака или 427,8 л хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри (1803 г):

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$p_i = k \cdot x_i, \quad (65)$$

где x_i – концентрация i -го газа в жидкости; k – константа Генри, зависящая от природы вещества, и являющаяся мерой растворимости газа в жидкости.

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется закону Дальтона.

Растворимость отдельных компонентов газовой смеси пропорциональна их парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газовых компонентов. Законы Генри и Дальтона справедливы только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

Под растворимостью газов понимают количество газа, способного раствориться в единице объема жидкости при данной температуре и давлении. Следовательно, растворимость измеряется в тех же единицах, что и концентрация: г/л, моль/л.

Зависимость растворимости газа от температуры описывается уравнением:

$$\frac{d \ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{раст}}}{RT^2}, \quad (66)$$

где $\Delta H_{\text{раст}}$ – теплота растворения; X – растворимость газа.

В основном с увеличением температуры растворимость газа в жидкости уменьшается.

Представим, что в равновесную систему жидкость А – пар А введено некоторое вещество В. При образовании раствора молярная доля растворителя X_A становится меньше единицы; равновесие, в соответствии с принципом Ле-Шателье, смещается в сторону конденсации вещества А, т. е. в сторону уменьшения давления насыщенного пара. Очевидно, что чем меньше молярная доля компонента А в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенных паров над раствором. Для растворов выполняется следующая закономерность, называемая законом Рауля:

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора (p_A) прямо пропорционально его молярной доле в растворе (X_A), причем, коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом (p_A^0):

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i \quad (67)$$

где P_i – парциальное давление растворителя над раствором;

P_i^0 – давление растворителя над чистым растворителем;

X_i – молярная доля растворителя в растворе.

Поскольку сумма молярных долей всех компонентов раствора А и В равна единице: ($X_A + X_B = 1$), то для бинарного раствора, состоящего из компонентов

А и В, легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой закона Рауля:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = X_B \quad (68)$$

Закон Рауля хорошо выполняется для растворов, теплота образования которых равна нулю и объем раствора равен сумме объемов исходных компонентов.

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют идеальными. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т. п.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

В отличие от идеальных газов, при рассмотрении растворов нельзя пренебрегать силами межмолекулярного взаимодействия. Поэтому идеальным считается такой раствор, в котором одинаковы взаимодействия как между молекулами одного вида, так и между молекулами разных видов, т. е. раствор, в котором $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$, где E – энергия взаимодействия между молекулами. Следовательно, образование идеального раствора можно ожидать при смешении веществ, мало отличающихся по физико-химическим свойствам. Для большинства же растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля.

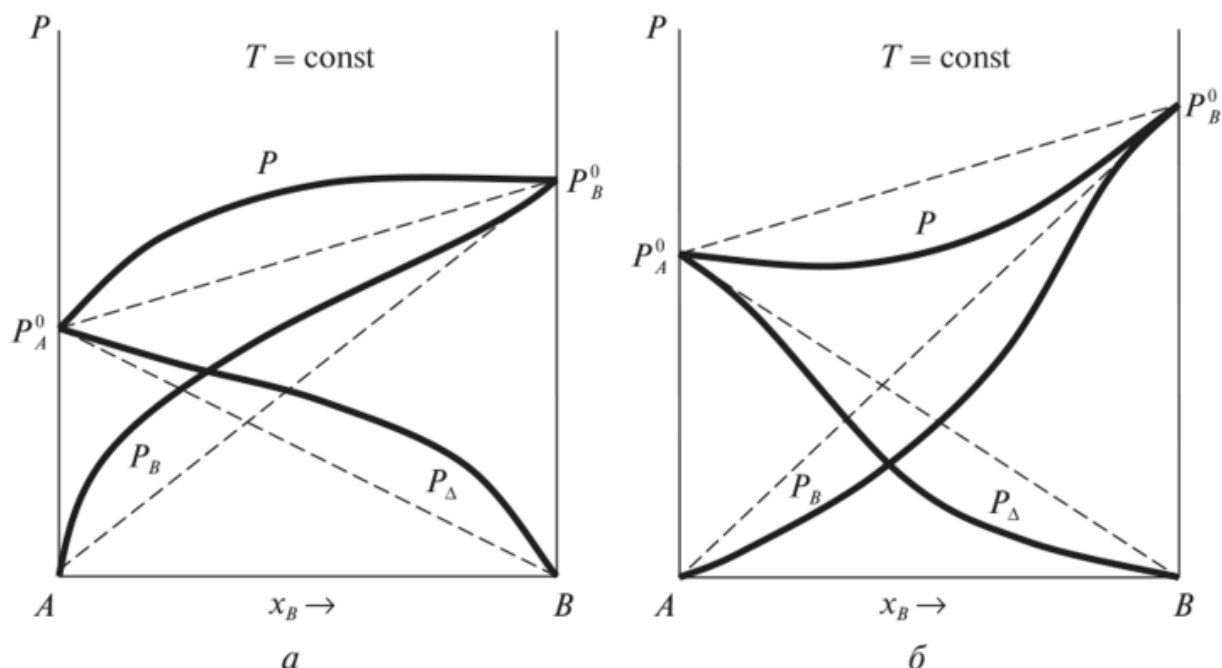


Рисунок 13 – Диаграммы состояния реальных растворов с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от идеальности

В реальных системах наблюдаются отклонения от идеальности (линейной зависимости давления от мольной доли компонента). Положительные отклонения возникают в том случае, если давление насыщенного пара над реальным раствором выше, чем над идеальным. Отрицательные – наоборот.

При незначительном содержании компонента выполняется закон Генри. Если мольная доля компонента велика – Рауля. Отклонение экспериментальных данных от величин парциального давления, рассчитанных по закону Рауля или Генри, можно использовать для расчета коэффициента активности.

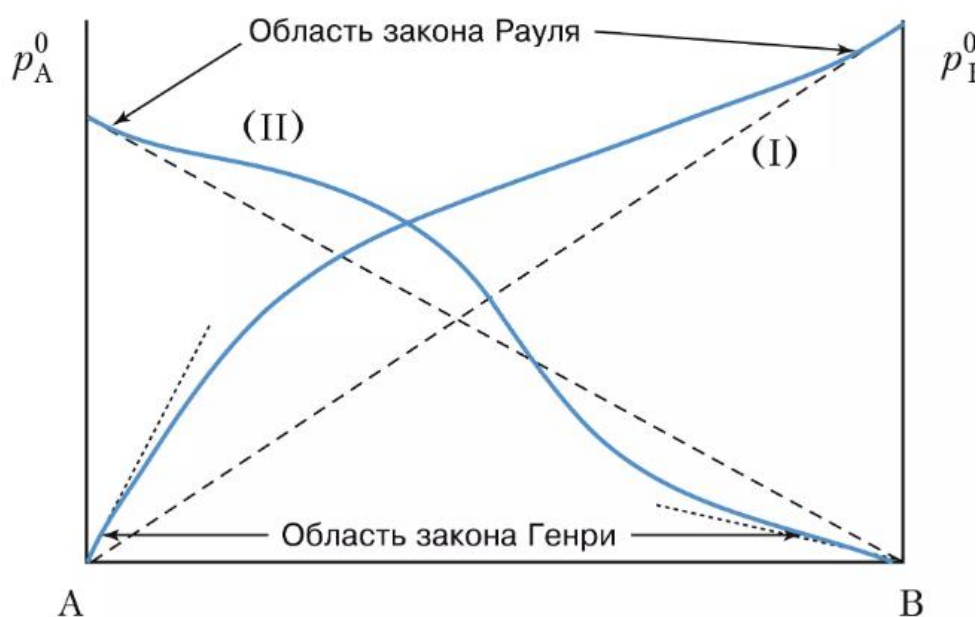


Рисунок 14 – Области действия законов Генри и Рауля

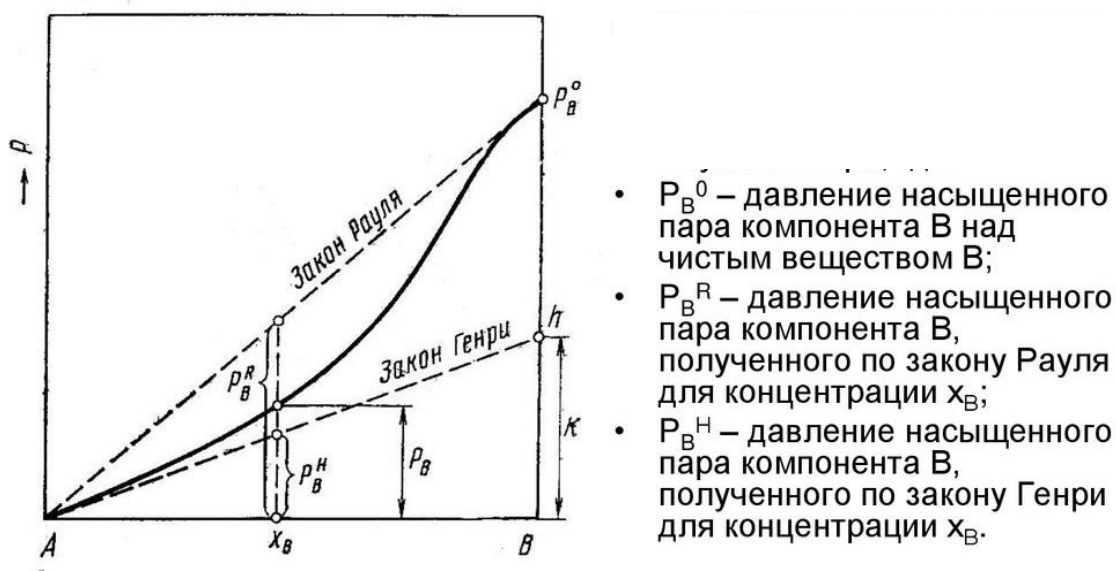


Рисунок 15 – Давление насыщенного пара компонента В в растворе А-В и отклонения величины p_B от расчетной по закону Генри и Рауля

Закон Рауля применим только к растворам, содержащим нелетучие растворенные вещества и не применим к концентрированным растворам. Сравнение измеренных давлений паров с прогнозируемыми значениями из закона Рауля дает информацию об истинной относительной силе межмолекулярных сил.

Криоскопия. Температурой замерзания жидкости является такая температура, при которой давление насыщенного пара над кристаллами льда и над жидкостями одинаково. Разность температур замерзания растворителя и раствора называют понижением температуры замерзания раствора. Понижение температуры замерзания раствора связано с понижением давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем. Всякая жидкость начинает замерзать при той температуре, при которой она будет иметь такое же давление пара, каково оно над ее льдом. Давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над льдом, т. е. при более низкой температуре, чем T_0 , и температура T_3 отвечает точке замерзания данного раствора.

$$\Delta T_3 = K \cdot m, \quad (69)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя;
 m – моляльная концентрация.

Криоскопическая постоянная растворителя показывает понижение температуры замерзания, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Криоскопическая постоянная не зависит от концентрации и природы растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя. Способ определения молярной массы неэлектролита, основанный на понижении температуры начала кристаллизации

жидкости при растворении в ней исследуемого вещества, называется криоскопией.

При смешивании соли со снегом или мелко раздробленным льдом происходит образование раствора, сопровождающееся сильным охлаждением вследствие большого поглощения теплоты льдом при его плавлении и солью при ее растворении. Охлаждающие смеси имеют большое практическое применение в лабораторной технике и промышленности. На практике применяются еще так называемые антифризы, представляющие собой водный раствор некоторых неорганических солей или спиртов. Из неорганических солей для приготовления антифризов применяют хлориды аммония, натрия, магния, кальция, а также карбонат калия (поташ). Из спиртов чаще всего используют этиловый спирт, глицерин и этиленгликоль.

Таблица 7 – Значения криоскопических ($K_{кр}$) и эбуллиоскопических ($K_{э}$) констант некоторых растворителей

Растворитель	$T_{зам}, ^\circ C$	$K_{кр}, K \cdot \text{кг/моль}$	$T_{кип}, ^\circ C$	$K_{э}, K \cdot \text{кг/моль}$
Вода (H_2O)	0	1,86	100	0,52
Бензол (C_6H_6)	5,35	5,12	80,10	2,53
Четыреххлористый углерод (CCl_4)	-23	30	76,6	4,95
Ацетон ($(CH_3)_2CO$)	-95	2,40	56,3	1,71

Эбуллиоскопия. Так как давление пара раствора всегда меньше давления пара растворителя, то раствор должен кипеть при более высокой температуре, чем растворитель. Для того чтобы раствор кипел, нужно достичь равенства между давлением пара над раствором и атмосферным давлением, а для этого он должен быть нагрет до более высокой температуры. Повышение температуры кипения $\Delta T_{к.} = T_{к.} - T_0$:

$$\Delta T_{к.} = E_{к.} \cdot T, \quad (70)$$

где $\Delta T_{к.}$ – повышение температуры кипения,

$E_{к.}$ – эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

Эбуллиоскопическая постоянная растворителя показывает повышение температуры кипения, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Эбуллиоскопическая постоянная не зависит от концентрации и природы растворенного неэлектролита, а зависит только от природы растворителя и имеет размерность град-моль. Измерив повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя, а также навеску растворителя и навеску растворенного вещества, можно вычислить его молекулярную массу. Такой метод определения молекулярной массы называется эбуллиоскопическим или эбуллиоскопией. Однако эбуллиоскопический метод из-за недостаточной точности и невозможности работать с веществами,

разлагающимися при кипячении раствора, применяется реже криоскопического метода.

Любая жидкость кипит при условии, когда давление насыщенного пара над раствором становится равным внешнему давлению. Любая жидкость замерзает при условии, когда давление насыщенного пара над кристаллами станет равным давлению насыщенного пара над раствором.

Применение закона Рауля

Закон Рауля – один из фундаментальных законов физической химии, позволяющий предсказывать и рассчитывать многие важные свойства растворов веществ. Благодаря закону Рауля можно определить молекулярную массу веществ по изменению температуры кипения или замерзания их растворов. Этот метод широко используется в химическом анализе. Для растворов электролитов закон Рауля вводят поправочный коэффициент, учитывающий их диссоциацию. Таким образом, закон Рауля устанавливает важную взаимосвязь между концентрацией, давлением пара, температурой кипения и замерзания растворов. Это фундаментальный закон физической химии растворов.

Закон Рауля широко используется на практике для решения различных задач в химии, физике и технике. По закону Рауля можно рассчитать парциальное давление каждого компонента в смеси газов, зная общее давление смеси и молярные доли компонентов. Это широко используется при анализе состава газовых смесей в промышленности и научных исследованиях.

Измеряя температуру кипения или замерзания раствора и зная эбуллиоскопическую или криоскопическую константу растворителя, можно рассчитать молярную концентрацию растворенного вещества. Так определяют концентрацию растворов в химическом анализе.

При перегонке раствора более летучий компонент испаряется при более низкой температуре согласно закону Рауля. Это позволяет разделять смеси жидкостей на фракции в зависимости от температуры кипения.

По изменению температуры кипения или замерзания растворов можно рассчитать молекулярную массу растворенных веществ. Это один из основных методов в химическом анализе.

Благодаря закону Рауля создают растворы с физиологическим осмотическим давлением, изотонические крови. Это позволяет использовать их для внутривенных инфузий. Таким образом, закон Рауля имеет очень широкое практическое применение в науке, промышленности и медицине.

Применение закона Генри

Этот закон применим только тогда, когда молекулы системы находятся в состоянии равновесия. Закон Генри не выполняется, когда газы находятся под чрезвычайно высоким давлением. Закон не применяется, когда газ и раствор участвуют в химических реакциях друг с другом.

Зависимое от глубины растворение кислорода и азота в крови подводных дайверов, которое изменяется во время декомпрессии, приводя к декомпрессионной болезни, является примером закона Генри в действии. Столкновение с газированными напитками, которые содержат растворенный углекислый газ, является ежедневным примером. Шипение в газированных напитках происходит из-за растворения углекислого газа под высоким давлением. Когда бутылка или банка открывается, давление сбрасывается, заставляя газ выходить из раствора и образовывать пузырьки. Это прямое применение закона Генри.

Осмотическое давление раствора

Если растворитель отделить от раствора мембраной, проницаемой только для молекул растворителя, то из-за разницы химических потенциалов растворителя в растворе и в чистом растворителе ($\mu_1 < \mu_1^0$) молекулы растворителя начнут переходить в раствор, разбавляя его.

Самопроизвольный переход молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется осмосом. Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения осмоса, называется осмотическим давлением.

Количественная связь между осмотическим давлением и составом раствора была эмпирически получена в 1884 г. Вант-Гоффом и носит его имя (закон Вант-Гоффа):

$$\pi = c_i \cdot R \cdot T,$$

где π – осмотическое давление; c_i – молярная концентрация растворенного вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ВЕЩЕСТВ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить температуру замерзания чистого растворителя и температуру начала кристаллизации раствора неэлектролита. Рассчитать моляльную концентрацию раствора и молекулярную массу растворенного вещества.

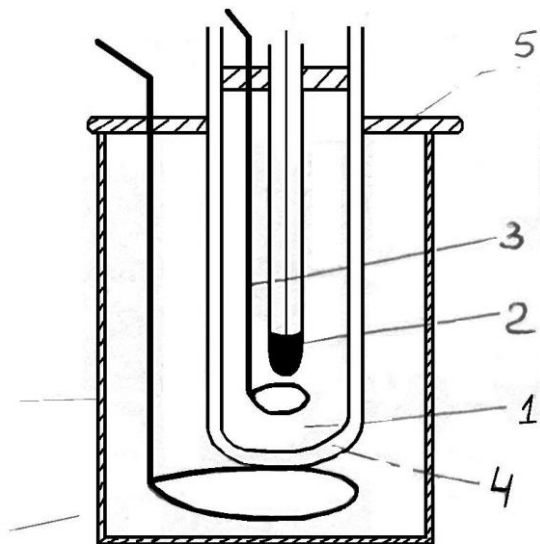


Рисунок 16 – Прибор для криоскопических измерений:
1 – исследуемый раствор; 2 – термометр; 3 – мешалка; 4 – стакан;
5 – микрохолодильник

Ход выполнения лабораторной работы

1. Включить охлаждение микрохолодильника от водопроводного крана.
2. Включить выпрямитель в сеть.
3. Перевести тумблер микрохолодильника в положение ВКЛ.
4. Залить в стакан такое количество воды, чтобы он в закрытом состоянии (крышка с термометром закрыта) был полный.
5. Вылить эту воду в мерный цилиндр и определить ее объем.
6. Поместить стакан в криостат, помешивая наблюдать понижение температуры. Как только выпадет первый кристалл льда, температура начнет повышаться. Именно эта температура и будет температурой замерзания чистого растворителя (воды).
7. Вынуть стакан из криостата и ждать, чтобы растворился образовавшийся кристаллик льда. И снова повторить опыт.
8. Вынуть стакан из криостата и внести навеску вещества, выданную преподавателем (в граммах) и поместить обратно в криостат.

9. Перемешивая, наблюдать уменьшение температуры до момента, когда выпадет первый кристалл льда. Потом температура начнет повышаться до постоянного значения, которое фиксируется в таблице.

10. Зафиксировать разницу между температурой замерзания чистого растворителя и температурой замерзания раствора данной концентрации.

11. Вынуть стакан и ждать, чтобы растворился образовавшийся кристаллик льда. И снова повторить опыт.

12. Внести вторую навеску (выданную преподавателем) и повторить аналогичный опыт.

13. Занести данные в таблицу и определить молярную массу вещества по формуле:

$$M = K \frac{1000 \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}, \quad (71)$$

где K – криоскопическая константа воды ($K = 1.86$); g_1 – масса растворителя, г; g_2 – масса растворённого вещества, г.

Таблица 8 – Обработка результатов

Растворитель

	Вес (грамм)	Температура замерзания по термометру
Масса растворителя (воды)		

Раствор

	Вес (грамм)	Температура замерзания по термометру
Навеска	10	

14. Сделать выводы.

Вопросы к коллоквиуму

1. Давление насыщенного пара в простейших системах. Зависимость его от концентрации растворенных веществ в растворе.

2. Температура замерзания. Условие замерзания любого раствора.

3. Температура кипения. Условие кипения любого раствора.

4. Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные.

5. Криоскопия как метод определения молекулярного веса растворенного вещества.

6. Закон Рауля. Закон Генри.

Задачи многовариантные: № 1 ([4] с. 206).

Литература: [2-8].

7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Законы химической термодинамики позволяют определить направление возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетические характеристики – ΔG и ΔH . Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы – механизм и скорость химической реакции – являются предметом химической кинетики.

Химическая кинетика изучает закономерности протекания во времени и механизм химических реакций, а также зависимость скорости реакций от различных факторов: концентрации, давления, присутствия катализаторов, воздействия проникающего излучения и др. Целью изучения является установление механизма реакции, т. е. совокупности элементарных реакций, ведущих от исходных веществ к продуктам.

Скорость химической реакции в общем случае измеряется изменением содержания реагирующего вещества в единице объема за единицу времени, или для частного случая растворов, изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Знак «+» относится к продуктам реакции, знак «–» – к исходным веществам.

$$V = \pm \frac{dc}{dt} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]. \quad (72)$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называется кинетической кривой (рис. 17).

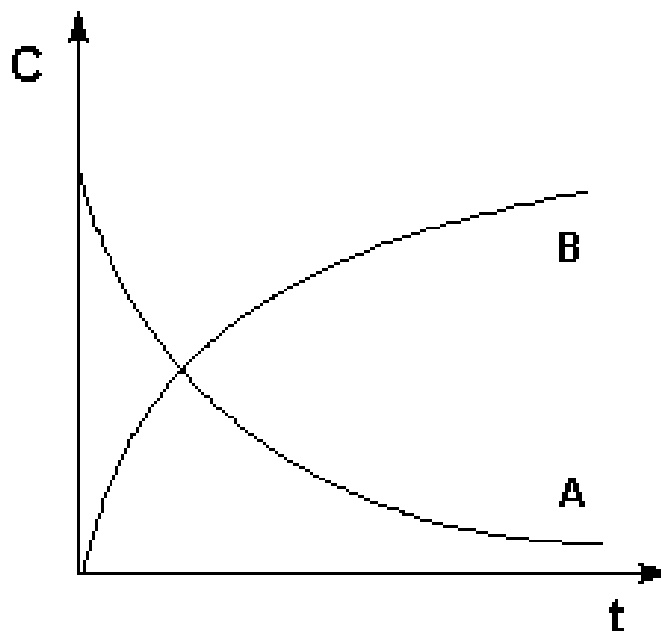


Рисунок 17 – Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В)

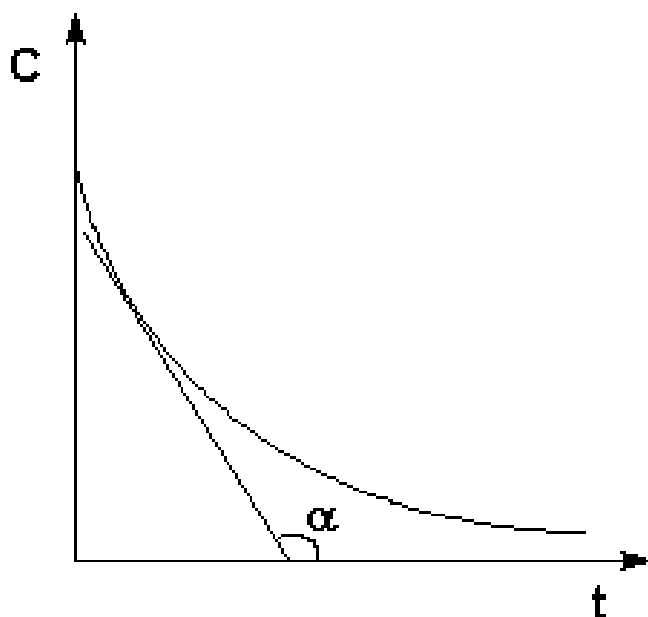


Рисунок 18 – Графическое определение истинной скорости химической реакции

Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рисунок 18); истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной (угловому коэффициенту в данной точке):

$$V = \pm \frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right].$$

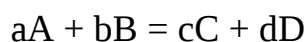
Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции неодинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось. Очевидно, что в реакции



концентрации водорода, кислорода и воды изменяются в различной степени.

Скорость реакции зависит от множества различных факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализаторов и т. д. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс, согласно которому при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

Для реакции



$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (73)$$

где А и В – реагирующие вещества; k – константа скорости реакции – основная кинетическая характеристика реакций.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации веществ, но зависит от их природы и температуры. Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации реагентов, равных единице. Размерность константы скорости различается для разных типов реакций, и зависит от вида кинетического уравнения, описывающего конкретную реакцию.

В зависимости от количеств частиц, участвующих в элементарном акте, все химические реакции классифицируют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Реакции более высокого порядка крайне маловероятны и к настоящему времени не обнаружены. Не всегда кинетические уравнения реакций соответствуют их молекулярности. Поэтому существует классификация реакций по более формальному признаку, чем молекулярность – по порядку реакции.

Порядок реакции n равен сумме показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении. Для реакции, описываемой уравнением (47) **$n = a + b$** .

Порядок может быть целым, дробным, положительным, отрицательным и даже нулевым. Для очень многих, даже сравнительно простых реакций, порядок не совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Это объясняется тем, что реакции протекают обычно по сложным механизмам в несколько стадий, которые не находят отражения в химических уравнениях. Порядок реакции – понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизма реакции. Определяется порядок реакции экспериментально и отражает зависимость скорости реакции от концентрации вещества.

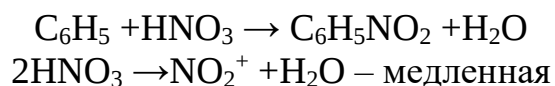
Приведем реакции различных порядков.

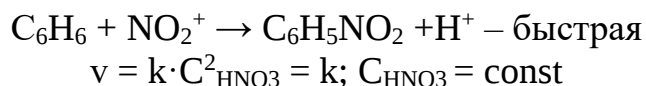
Реакции нулевого порядка

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Это характерно для тех процессов, скорость которых меньше скорости доставки реагирующих веществ к месту поведения реакции. Часто это имеет место в гетерогенных реакциях, идущих на поверхности раздела фаз.

По нулевому порядку идут и реакции, скорость которых лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул (например, фотохимические реакции, где определяющим фактором служит, например, количество поглощенного света, а не концентрация вещества). Кроме того, часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

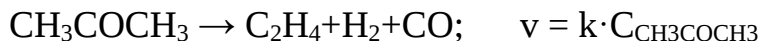
Нитрование бензола большим избытком азотной кислоты:



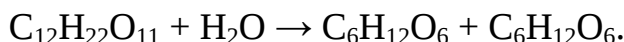


Реакции первого порядка

Уравнением первого порядка могут описываться скорости элементарных мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.):

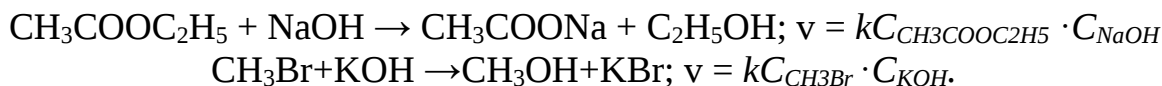


Классическим примером реакции первого порядка в растворе является гидролитический распад тростникового сахара в воде на глюкозу и фруктозу:



Согласно закону действия масс для такой реакции, но в разбавленном водном растворе, количество воды, расходуемое на гидролиз, настолько незначительно, что можно её концентрацию считать постоянной. Тогда $v = k \cdot C_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$ отвечает уравнению первого порядка.

Реакции второго порядка



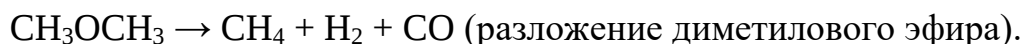
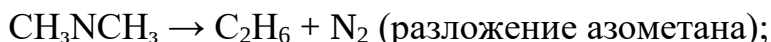
Реакции третьего порядка



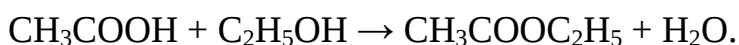
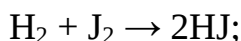
Для элементарных реакций (т. е. идущих в одну стадию) вместо порядка реакции говорят о её молекулярности.

Молекулярность реакции равна числу частиц (молекул, радикалов, атомов), принимающих участие в элементарной реакции или элементарном акте реакции.

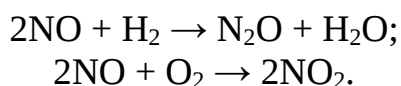
Молекулярность реакции всегда целочисленна, положительна и не превышает трех. Примером мономолекулярных реакций могут служить реакции изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки), термического разложения:



Примеры бимолекулярных реакций:



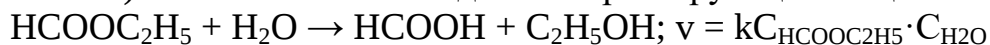
Тримолекулярных реакций известно немного. Это, например, реакции



Молекулярность – это теоретическое понятие. Она отражает механизм реакции, дает представление о том, как именно и через какие стадии идет образование продуктов.

В простых (элементарных) реакциях, протекающих в одну стадию, порядок реакции и молекулярность совпадают и имеют целое положительное значение. Для большинства реакций порядок реакции меньше молекулярности. Порядок реакции зависит от условий (концентрации, давления) протекания процесса. Рассмотрим случаи несовпадения порядка реакции и молекулярности:

1) Большой избыток одного из реагирующих веществ.



Порядок = 1; молекулярность = 2.

2) Для гетерогенных реакций $\text{CaO(тв)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв})$ учитывается концентрация только газообразных веществ: $v = k_{\text{CO}_2}$. Порядок = 1; молекулярность = 2.

3) Сложный механизм реакции.

Мгновенная скорость реакции описывается дифференциальным уравнением:

$$\text{1-го порядка} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (74)$$

$$\text{2-го порядка} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2, \text{ при } C_a = C_b = C \quad (75)$$

После интегрирования уравнений (74) или (75) получаются уравнения для расчета констант скорости реакций 1-го и 2-го порядков:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - x} \quad (76)$$

и

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - c}{C \cdot C_0} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{C_0(C_0 - x)}, \quad (77)$$

где C_0 – начальная концентрация; x – концентрация прореагировавшего вещества к моменту времени t .

Из уравнения (74) следует, что для расчета константы скорости реакции 1-го порядка достаточно использовать любое свойство, пропорциональное

концентрации реагирующего вещества: давление, электропроводность, угол вращения плоскости поляризации для оптически активного вещества, оптическая плотность и т. д.

Другой важной кинетической характеристикой реакции является период полупревращения $\tau_{1/2}$.

Периодом полупревращения называется время, в течение которого реагирует половина начального количества вещества.

Из уравнений (76) и (77) следует:

$$\tau_{1/2} = \frac{2,3}{k} \cdot \lg 2, \quad (78)$$

т. е. для реакций 1-го порядка величина $\tau_{1/2}$ не зависит от исходной концентрации. Для реакции 2-го порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C}, \quad (79)$$

Методы определения порядка реакций

1. *Метод подстановки.* Постоянство расчётных значений константы скорости реакции свидетельствует в пользу того порядка реакции, в кинетическом уравнении которой подставлялись текущие концентрации в разные моменты времени t . Таким образом, выполняя расчёт константы скорости по одному и тому же кинетическому уравнению в разные моменты времени протекания реакции, можно убедиться, что именно это уравнение наиболее точно описывает кинетику процесса, если результаты расчётов приводят к одному и тому же значению.

2. *Графический метод.* Метод основан на анализе графиков зависимостей концентраций веществ от времени протекания реакции. Линейная зависимость наблюдается между:

- а) $\lg C$ и t для реакции 1-го порядка;
- б) $\frac{1}{C}$ и t для реакции 2-го порядка;

3. *По периоду полупревращения.* В общем случае для реакции n -го порядка период полупревращения равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{A}{k \cdot C_0^{n-1}}, \quad (80)$$

где A – постоянный коэффициент.
Отсюда

$$n = \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}'}{\tau_{1/2}''}}{\ln \frac{C_0'}{C_0''}}, \quad (81)$$

где $\tau'_{1/2}$ – период полупревращения при начальной концентрации C'_0 , а $\tau''_{1/2}$ – при начальной концентрации C''_0 .

Период полупревращения определяется для двух различных начальных концентраций. Порядок реакции в этом случае вычисляется по одному из реагентов; остальные берутся в избытке, достаточном для того, чтобы их убыль в ходе реакции не оказывала заметного влияния на результат.

Зависимость скорости реакции от температуры

Константа скорости реакции k есть функция температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2–4 раза.

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть температурный коэффициент Вант-Гоффа (γ).

Эту зависимость можно выразить количественно:

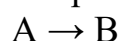
$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (82)$$

где γ – температурный коэффициент константы скорости реакции.

Правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т. е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

Взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях, однако не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию частиц. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т. е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации. Энергия активации E_A – необходимый избыток энергии (по сравнению со средней энергией реагирующих веществ), которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции:



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер (рис. 19). Энергия активации реакции равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции E'_A выше, нежели энергия активации прямой реакции E_A . Для эндотермической реакции наблюдается обратное соотношение между E'_A и E_A . Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции – тепловой эффект реакции (ΔU на рисунке 19).

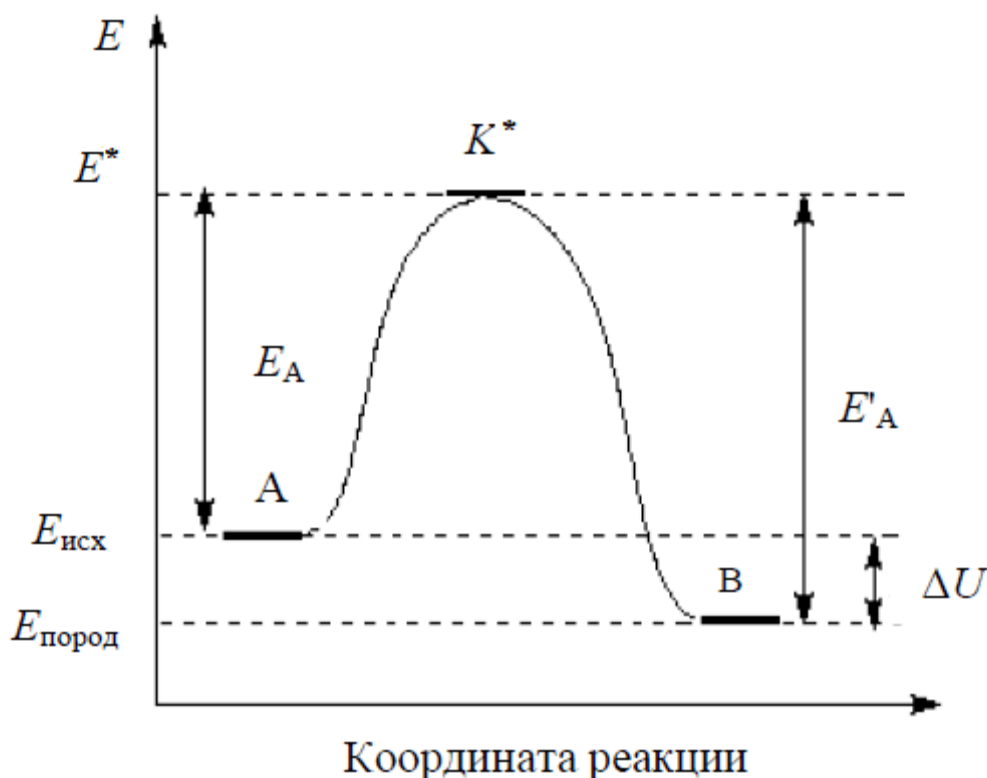


Рисунок 19 – Энергетический профиль химической реакции:
 $E_{исх}$ – средняя энергия частиц исходных веществ; $E_{прод}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции

Поскольку температура – мера средней кинетической энергии частиц, то повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции.

Точная количественная зависимость константы скорости реакции от температуры была найдена С. Аррениусом в 1889 г., которая в дифференциальной форме выглядит как

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (83)$$

где E_A – энергия активации реакции.

Чаще уравнение Аррениуса (57) используется в интегральной форме:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C, \quad (84)$$

где $C = \ln A$ – константа, зависящая от природы реагентов.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (85)$$

Физический смысл: величина A равна константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

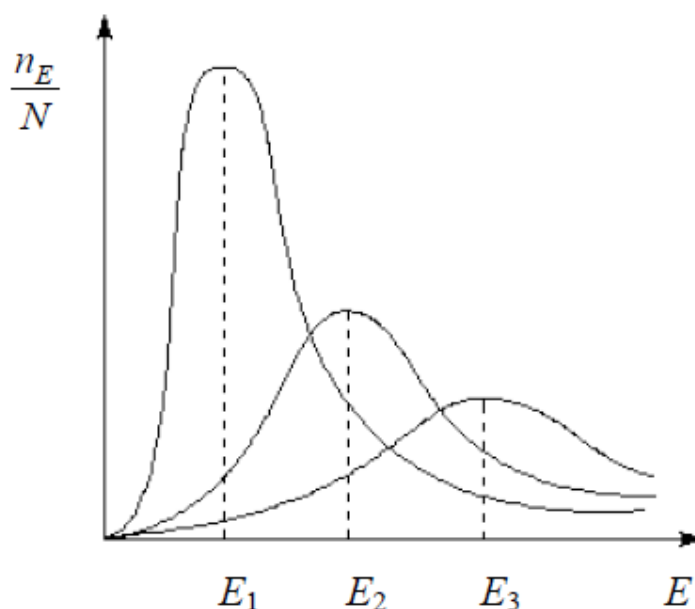


Рисунок 20 – Распределение частиц по энергии:

n_E/N – доля частиц, обладающих энергией E ; E_1 – средняя энергия частиц при температуре T_1 ; E_2 – средняя энергия частиц при температуре T_2 ; E_3 – средняя энергия частиц при температуре T_3 ($T_1 < T_2 < T_3$)

Теория активных столкновений предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса как число соударений молекул между собой за единицу времени в единичном объёме (за 1 с в 1 см³). Однако не все соударения молекул приводят к химическому взаимодействию, а только их небольшая доля. Это объясняется в первую очередь тем, что для химической реакции молекулы должны обладать достаточной энергией. Доля таких молекул определяется законом распределения Максвелла-Больцмана, которое описывает отношение числа активных молекул к их общему числу:

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N_{\text{общ}}} = e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (86)$$

Энергия активации E_A является, таким образом, той минимальной энергией, которой должна обладать молекула, чтобы её столкновение с другой закончилось химическим взаимодействием между ними. Количественно энергию активации относят к одному молю вещества.

Как видно из соотношения (83), доля активных молекул с повышением температуры возрастает по экспоненциальному закону, что объясняет резкое увеличение скорости химической реакции при нагревании и даёт теоретическое обоснование эмпирическому правилу Вант-Гоффа.

При протекании гетерогенных процессов взаимодействие компонентов протекает на границе раздела фаз. Если рассматриваемая фаза во всем ходе процесса содержит большее число компонентов, то взаимодействие, происходящее на поверхности раздела фаз, приводит к возникновению различия в составах поверхностного и внутренних слоев данной фазы. Это вызывает процесс выравнивания составов, который зависит от скорости диффузии вещества внутри фазы. Скорость диффузионных процессов большей частью определяет собой скорость всего процесса в целом.

Диффузия – процесс самопроизвольного смешения веществ.

Скорость диффузии вещества в любой момент времени (диффузионный поток) v_D равен количеству вещества, которое переносится в единицу времени через единицу площади сечения диффузионного потока:

$$v_D = \frac{dM}{F \cdot dt}, \quad (87)$$

где dM – масса диффундирующего вещества, кг;

F – сечение, через которое осуществляется диффузия, м²;

t – время, с.

В общем случае диффузия вещества (газов) обусловлена различной его концентрацией в различных частях системы, и вещество переносится в направлении от большей концентрации к меньшей.

По характеру переноса вещества различают два типа диффузии – молекулярную и конвективную.

Молекулярная диффузия – переход распределяемого вещества в неподвижной среде из внутренних слоев данной (первой) фазы к поверхности раздела фаз и дальнейшее распределение по всему объему другой фазы, находящейся в контакте с первой. Она является следствием теплового движения молекул (ионов, атомов), которому оказывают сопротивление силы внутреннего трения.

Миграция молекул в материальной системе, состоящей из молекул одного вещества, в условиях равенства химических потенциалов называется самодиффузией. В этом случае не существует понятия направленного диффузионного потока, т. е. движения молекул в каком-либо направлении. С точки зрения понимания механизма массопереноса знание коэффициентов самодиффузии вещества не играет определяющей роли в определении скорости массообменного процесса, но становится важным фактором в понимании механизма молекулярной диффузии одного или нескольких веществ в другом.

Рассмотрение молекулярной диффузии с точки зрения направленного переноса целевого вещества предполагает наличие движущей силы. Обычно направленное движение перемещения молекул диффундирующего вещества возникает при наличии в данной материальной системе термодинамического неравновесия между пространственными областями этой системы, что обусловлено разностью химических потенциалов в этих областях. В свою очередь, величина химического потенциала определяется концентрацией взаимодействующих молекул и силовыми полями вокруг каждой молекулы. При проведении процесса массопереноса молекулярный поток, в целевом направлении, может возникнуть и под влиянием других факторов. Основными из них являются температура и давление. Диффузия, возникающая под действием наличия градиента температуры, называется термодиффузией, а под действием давления – бародиффузией.

Конвективный перенос (конвективная диффузия) характеризуется перемещением (переносом) вещества движущимися частицами потока в условиях турбулентного движения фаз. Конвективный перенос вещества под действием турбулентных пульсаций иногда называют турбулентной диффузией.

Конвективный массоперенос – процесс переноса вещества при движении жидкости или газа. Этот процесс происходит как бы механически – макрообъемными частицами жидкостного или газового потока.

Массоотдачу, так же, как и конвекцию, подразделяют на естественную и вынужденную, или принудительную.

При естественной массоотдаче движение жидкости происходит вследствие разности плотностей в разных точках жидкости.

При вынужденной – вследствие затраты энергии на движение потока извне – с помощью насоса, мешалки и т. п. Очевидно, что естественная массоотдача – процесс медленный и в технике встречается редко, но часто является сопутствующим процессом вынужденной массоотдачи.

Законы Фика позволяют определить количество продиффундировавшего вещества.

Первый закон Фика описывает стационарный процесс диффузии, т. е. отношения между переменными при стационарных условиях и постоянном во времени градиенте концентраций.

1 закон Фика (для стационарных процессов):

$$m = Dst \frac{dc}{dx}, \quad (88)$$

где D – коэффициент диффузии (количество газа, проходящее за 1 сек через сечение 1 см^2).

Коэффициент молекулярной диффузии D зависит от природы диффундирующего вещества, поэтому он не связан с динамикой процесса и характеризует способность вещества проникать в какую-либо среду.

$$[D] = [\text{м}^2/\text{с}].$$

Коэффициент молекулярной диффузии D показывает, какое количество вещества диффундирует в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице.

Значения D находят по справочникам или рассчитывают. Коэффициент диффузии зависит от температуры (увеличивается с повышением температуры) и для газов – от давления (с увеличением давления $D_{\text{газ}}$ снижается).

Второй закон Фика описывает нестационарный процесс диффузии, то есть отношения между переменными при изменяющемся во времени градиенте концентраций.

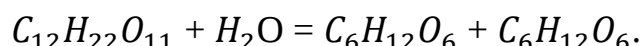
2 закон Фика (для нестационарных процессов и при условии независимости коэффициента диффузии от концентрации):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (89)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИНВЕРСИИ ТРОСТНИКОВОГО САХАРА

Цель работы: изучить скорость инверсии тростникового сахара и вычислить константу скорости реакции инверсии.

Инверсия тростникового сахара является кислотно-катализируемой реакцией гидролиза сахарозы, в результате которой получаются простые сахара, глюкоза и фруктоза. Данная реакция широко используется в промышленном производстве. Уравнение реакции имеет вид:



Данная реакция является практически необратимой, и по своему механизму, как видно из уравнения, является бимолекулярной. Следовательно, её скорость может быть рассчитана по кинетическому уравнению:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_{\text{сах}} \cdot C_{H_2O}, \quad (90)$$

Однако реакция протекает в водном растворе, где концентрация воды значительно превышает концентрацию сахарозы. Поэтому убылью молекул воды в ходе реакции можно пренебречь и считать концентрацию воды постоянной. Тогда:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k' \cdot C_{\text{сах}}, \quad (91)$$

т. е. реакция, являющаяся бимолекулярной, фактически описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Такие реакции называются реакциями псевдопервого порядка, а константа скорости может быть рассчитана по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_{\tau}}, \quad (92)$$

Молекулы всех сахаров, в том числе и сахарозы, глюкозы и фруктозы содержат ассиметричный атом углерода, что обуславливает их оптическую активность и способность вращать плоскость поляризации проходящего поляризованного света. Это свойство и позволяет регистрировать процесс протекания реакции гидролиза непосредственно в поляриметре. Как известно, угол вращения плоскости поляризации α прямо пропорционален концентрации C и толщине слоя раствора l :

$$\alpha = \pm [d] \cdot C \cdot l, \quad (93)$$

где $[d]$ – удельное вращение, т. е. вращение при толщине слоя $l = 1$ дм и концентрации вещества $C = 1$ г/мл. Знаки «+» и «–» указывают на правое и левое вращение соответственно.

Раствор сахарозы вращает плоскость поляризации поляризованного света вправо (удельное вращение $[d]_{\text{сах}} = +66,55$ ($^{\circ} \cdot \text{мл}$) / ($\text{дм} \cdot \text{г}$)), а смесь продуктов гидролиза сахарозы – влево ($[d]_{\text{гл}} = +52,56$ ($^{\circ} \cdot \text{мл}$) / ($\text{дм} \cdot \text{г}$); $[d]_{\text{фруктозы}} = -91,90$ ($^{\circ} \cdot \text{мл}$) / ($\text{дм} \cdot \text{г}$)). По мере протекания инверсии сахарозы и накопления фруктозы и глюкозы, угол вращения плоскости поляризации света реакционной смеси уменьшается до 0° , затем становится отрицательным и приближается к предельному значению α_{∞} , соответствующему окончанию инверсии.

Если угол вращения в начальный момент α_0 , а в момент времени τ от начала реакции α_{τ} , то разность $\alpha_0 - \alpha_{\infty}$ пропорциональна начальной концентрации сахарозы, а разность $\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}$ пропорциональна концентрации сахарозы в момент времени τ .

$$k = -\frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}}, \quad (94)$$

Таким образом, её можно рассчитать экспериментально, определив значения α_{τ} и α_{∞} , построив по полученным данным график, из которого находят α_0 .

Устройство и принцип работы поляриметра. Для определения угла вращения плоскости поляризации света служит полутеневой поляриметр типа СУ-2, схема которого изображена на рисунке 21.

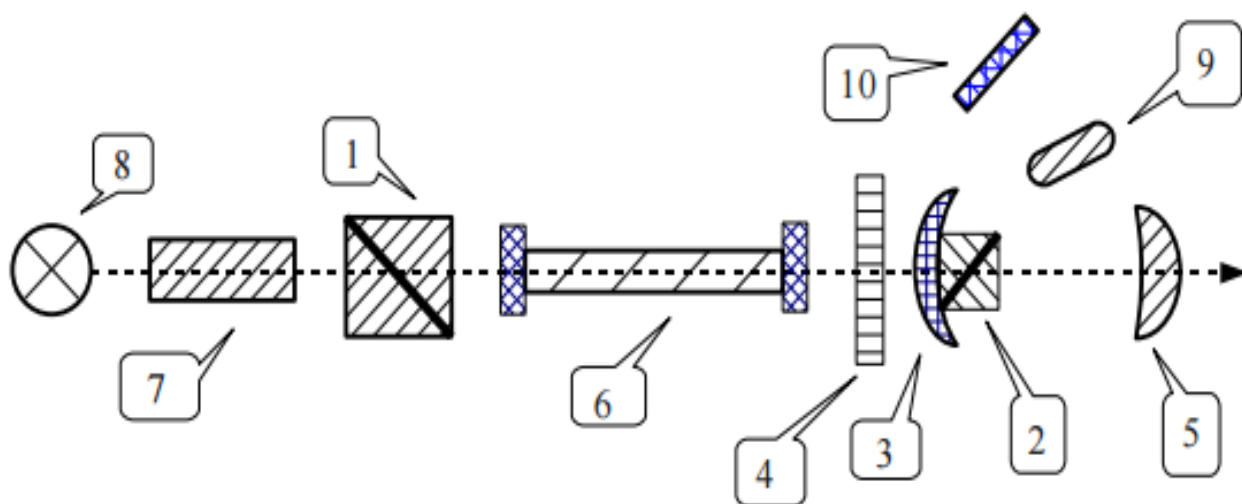


Рисунок 21 – Схема полутеневого поляриметра:

- 1 – поляризатор; 2 – анализатор; 3 – указатель; 4 – лимб; 5 – окуляр;
6 – полиметрическая трубка; 7 – светофильтр; 8 – источник света; 9 – луна;
10 – зеркальце

Основными частями поляриметра являются поляризатор (1), проходя

через который луч становится плоскополяризованным, и анализатор (2), измеряющий угол вращения плоскости поляризации.

Поляризатор (1) состоит из двух призм Николя, причём меньшая призма прикрывает половину поля зрения. Плоскости поляризации этих призм находятся под некоторым углом друг к другу, поэтому поле зрения, видимое в окуляр (5), разделено на 2 части, различающиеся по цвету и яркости освещения. Поляризатор в приборе закреплён жёстко и неподвижен.

Анализатор (или призма Николя) может вращаться вокруг оптической оси прибора. В полутеневом поляриметре положение плоскости поляризации проходящего света определяется по наступлению равной слабой освещённости в окуляре прибора всего поля зрения (установка на полутень). Такое положение называется полутеневым и принимается за нулевое положение прибора (положение С на рисунке 22).



Если полутеневое положение найдено правильно, то малейший поворот анализатора вправо или влево приводит к нарушению равномерности освещённости обеих половин поля зрения

Рисунок 22 – Определение правильного положения освещения в окуляре

Если между поляризатором и анализатором поместить поляриметрическую трубку 6, заполненную раствором оптически активного вещества, то произойдёт изменение плоскости поляризации луча света, проходящего через раствор. И для восстановления нулевого положения понадобится повернуть анализатор на угол, равный углу вращения плоскости поляризации исследуемого вещества.

Угол вращения отсчитывают по нижней части шкалы, изображённой на рисунке 22 (лимбу), движущейся при вращении анализатора и неподвижному нониусу (верхняя часть шкалы, рисунок 22), расположенному на указателе (3). Точность снятия показаний составляет $0,05^\circ$.

Ноль нониуса указывает число градусов с точностью до 1° . Доли градуса определяются по тому делению нониуса, которое совпадает с одним из делений шкалы. На рисунке 22 положение лимба отвечает значению $\sim 21^\circ$. Девятое от нуля деление нониуса точно совпадает с одним из делений шкалы лимба, значит, показания прибора соответствуют значению $20,9^\circ$.

Если цифры по шкале возрастают слева направо, то и по нониусу нужно искать деления справа от нуля и прибавлять найденные десятые доли градуса к целым. В таком случае угол вращения положительный. Если же положение шкалы относительно нуля нониуса таково, что цифры по ней возрастают влево от нуля, то и по нониусу находят число делений влево от нуля до совпадающего со шкалой деления и прибавляют найденные десятые доли градуса к целым. В этом случае угол вращения будет со знаком минус.

Ход выполнения лабораторной работы

1. Рассчитать навеску сахарозы определенной процентной концентрации исходя из 50 мл воды.

Например:

Пусть задан 16% раствор

16 г – 84 г H_2O

X – 50 · 1 г

2. Рассчитанное количество сахарозы растворить в 50 мл воды и хорошо перемешать.

3. В 3 маленькие колбы налить по 15 мл приготовленного раствора.

4. В первую колбу добавить 15 мл H_2O (колба №1), во вторую и третью колбы добавить 15 мл HCl (колба №2 и колба №3) и сразу зафиксировать время сливания, так как сразу начинается происходить реакция гидролиза.

5. Колбу №3 необходимо будет нагреть на водяной бане до температуры 80°C , после чего остудить под струей холодной воды.

6. Заполнить поляризационную трубку раствором из колбы №1 без пузыря воздуха.

7. Вставить трубку в поляриметр и определить угол поляризации α_0 . Повторить в течение часа и сделать 6 измерений каждые 10 мин.

8. Вылить раствор и заполнить трубку без пузырька воздуха раствором из колбы №2.

9. Вставить трубку в поляриметр и определить угол поляризации α_0 , фиксируя время в данный момент. Повторить 3 раза каждые 10 мин.

10. Вылить раствор и заполнить трубку без пузырька воздуха раствором из колбы №3.

11. Вставить трубку в поляриметр и определить угол поляризации α_0 , фиксируя время в данный момент. Повторить 1 раз.

12. Рассчитать константу скорости инверсии тростникового сахара по формуле:

$$k = -\frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \quad (95)$$

где k – константа скорости реакции гидролиза;

τ – время прохождения процесса;

α_0 – начальный угол (принимаем значение α при измерении колбы №1);

α_τ – угол в данный момент времени;

$$\alpha_\infty = -\frac{1}{3} \alpha_0 \quad (96)$$

13. Сделать выводы.

Вопросы к коллоквиуму

1. Кинетика химических реакций. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов. Положительные и отрицательные значения скорости химической реакции.

2. Кинетическая классификация химических реакций.

3. Реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка.

4. Методы определения порядка реакции.

5. Влияние температуры на скорость. Уравнение Аррениуса. Правило Вант-Гоффа.

6. Энергия активации.

7. Кинетика гетерогенных процессов. Законы Фика.

Задачи многовариантные: № 1 ([4] с. 366), № 1 ([4] с. 394).

Литература: [2-8].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Практические работы по физической химии: учебное пособие для вузов / А. А. Равдель, А. М. Пономарева, под ред. К. П. Мищенко. – М.: Высшая школа, 2002. – 384 с. – Текст: непосредственный.
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учебник для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с. – Текст: непосредственный.
3. Киреев, В. А. Курс физической химии: учебник для вузов / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 776 с. – Текст: непосредственный.
4. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 7-е изд., стереотипное. – М.: Альянс, 2008. – 527 с. – Текст: непосредственный.
5. Годнев, И. Н. Физическая химия: учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов / И. Н. Годнев, К. С. Краснов, Н. К. Воробьев и др.: под ред. К. С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с. – Текст: непосредственный.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с. – Текст: непосредственный.

Учебное издание

**Смирнова Анастасия Игоревна
Петрова Юлия Александровна
Липин Вадим Аполлонович**

Физическая химия Часть 1

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Е. О. Тарновская
Техн. редактор М. Д. Баранова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю. - Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 19.06.2025 г. Рег. № 5019/25

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.